

**UMLAGERUNGEN AN
1-ALLYL-SUBSTITUIERTEN
CYCLOPROPEN-DERIVATEN**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Peter Dobrindt
aus Senftenberg

BOCHUM 1979



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546404_0006

**UMLAGERUNGEN AN
1-ALLYL-SUBSTITUIERTEN
CYCLOPROPEN-DERIVATEN**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Peter Dobrindt
aus Senftenberg

BOCHUM 1979



Berichterstatter: . . . Doz. Dr. H. Hemetsberger
Mitberichterstatter: Prof. Dr. W. R. Roth

Tag der mündlichen Prüfung: 27. 6. 1979

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Oktober 1975 bis Februar 1979 am Lehrstuhl für organische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Herrn Doz. Dr. H. Hemetsberger danke ich für die wissenschaftliche Anleitung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet

1.	Einleitung	1
2.	Die Eltern	2
3.	Die Kindheit	3
4.	Die Jugend	4
5.	Die Ausbildung	5
6.	Die Berufswahl	6
7.	Die Ehe	7
8.	Die Familie	8
9.	Die Gesellschaft	9
10.	Die Wissenschaft	10
11.	Die Kunst	11
12.	Die Religion	12
13.	Die Politik	13
14.	Die Wirtschaft	14
15.	Die Kultur	15
16.	Die Literatur	16
17.	Die Musik	17
18.	Die Malerei	18
19.	Die Architektur	19
20.	Die Ingenieurwissenschaften	20
21.	Die Naturwissenschaften	21
22.	Die Medizin	22
23.	Die Rechtswissenschaften	23
24.	Die Sozialwissenschaften	24
25.	Die Geisteswissenschaften	25
26.	Die Sportwissenschaften	26
27.	Die Pädagogik	27
28.	Die Psychologie	28
29.	Die Philosophie	29
30.	Die Theologie	30
31.	Die Historie	31
32.	Die Geographie	32
33.	Die Biologie	33
34.	Die Chemie	34
35.	Die Physik	35
36.	Die Astronomie	36
37.	Die Meteorologie	37
38.	Die Klimatologie	38
39.	Die Umweltwissenschaften	39
40.	Die Gesundheitswissenschaften	40
41.	Die Ernährungswissenschaften	41
42.	Die Lebensmittelwissenschaften	42
43.	Die Pharmazie	43
44.	Die Zahnmedizin	44
45.	Die Veterinärmedizin	45
46.	Die Tierhaltung	46
47.	Die Fischerei	47
48.	Die Jagd	48
49.	Die Forstwirtschaft	49
50.	Die Landwirtschaft	50
51.	Die Gartenbauwissenschaften	51
52.	Die Landschaftsarchitektur	52
53.	Die Stadtplanung	53
54.	Die Verkehrsplanung	54
55.	Die Informationswissenschaften	55
56.	Die Medienwissenschaften	56
57.	Die Kommunikationswissenschaften	57
58.	Die Politikwissenschaften	58
59.	Die Soziologie	59
60.	Die Anthropologie	60
61.	Die Ethnologie	61
62.	Die Linguistik	62
63.	Die Literaturwissenschaften	63
64.	Die Kunstgeschichte	64
65.	Die Musikwissenschaft	65
66.	Die Theaterwissenschaft	66
67.	Die Filmwissenschaft	67
68.	Die Medienwissenschaft	68
69.	Die Kommunikationswissenschaft	69
70.	Die Politikwissenschaft	70
71.	Die Soziologie	71
72.	Die Anthropologie	72
73.	Die Ethnologie	73
74.	Die Linguistik	74
75.	Die Literaturwissenschaften	75
76.	Die Kunstgeschichte	76
77.	Die Musikwissenschaft	77
78.	Die Theaterwissenschaft	78
79.	Die Filmwissenschaft	79
80.	Die Medienwissenschaft	80
81.	Die Kommunikationswissenschaft	81
82.	Die Politikwissenschaft	82
83.	Die Soziologie	83
84.	Die Anthropologie	84
85.	Die Ethnologie	85
86.	Die Linguistik	86
87.	Die Literaturwissenschaften	87
88.	Die Kunstgeschichte	88
89.	Die Musikwissenschaft	89
90.	Die Theaterwissenschaft	90
91.	Die Filmwissenschaft	91
92.	Die Medienwissenschaft	92
93.	Die Kommunikationswissenschaft	93
94.	Die Politikwissenschaft	94
95.	Die Soziologie	95
96.	Die Anthropologie	96
97.	Die Ethnologie	97
98.	Die Linguistik	98
99.	Die Literaturwissenschaften	99
100.	Die Kunstgeschichte	100

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Allgemeiner Teil	1
1.1:	Einführung	1
1.2.	Aufgabenstellung	9
1.3.	Synthesemöglichkeiten und Darstellung der Ausgangsverbindungen	10
1.3.1.	Auswahl des Syntheseweges	10
1.3.2.	Darstellung von 1-(1-Methoxy-1-methyl-3,3-di- phenyl-2-propenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen	16
1.3.3.	Darstellung von (E)-1-(1-Methoxy-1-methyl-3- phenyl-2-butenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen	19
1.4.	Reaktionen, Ergebnisse und Diskussionen	22
1.4.1.	Bestrahlungen von 1-(1-Methoxy-1-methyl-3,3- diphenyl-2-propenyl)-2,3,3-trimethylcyclo- propen (<u>10</u>) und (E)-1-(1-Methoxy-1-methyl-3- phenyl-2-butenyl)-2,3,3-trimethylcyclopro- pen (<u>16</u>)	22
1.4.1.1.	Direkte Belichtung von <u>10</u>	22
1.4.1.2.	Direkte Belichtung von <u>16</u>	23
1.4.1.3.	Sensibilisierte Bestrahlungen von <u>10</u>	23
1.4.1.4.	Sensibilisierte Bestrahlungen von <u>16</u>	26
1.4.1.5.	Diskussion der Ergebnisse der Potolysen	29
1.4.2.	Säurekatalysierte Umlagerungen von 1-(1-Meth- oxy-1-methyl-3,3-diphenyl-2-propenyl)-2,3,3- trimethylcyclopropen (<u>10</u>), (E)-1-(1-Methoxy- 1-methyl-3-phenyl-2-butenyl)-2,3,3-trimeth- ylcyclopropen (<u>16</u>) und (Z)-1-(1-Methoxy-1- methyl-3-phenyl-2-butenyl)-2,3,3-trimethyl- cyclopropen (<u>17</u>)	33
1.4.2.1.	Säurekatalysierte Umlagerungen von <u>10</u>	33
1.4.2.2.	Säurekatalysierte Umlagerungen von <u>16</u> und <u>17</u>	36

1.4.2.3.	Diskussion der Ergebnisse der säurekatalysierten Umlagerungen von <u>10</u> , <u>16</u> und <u>17</u>	42
1.5.	Zusammenfassung der Ergebnisse	52
2.	Experimenteller Teil	54
2.1.	Geräte und Betriebsbedingungen	54
2.2.	Synthese von 1-(1-Methoxy-1-methyl-3,3-diphenyl-2-propenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen <u>10</u>	56
2.2.1.	Mesityloxidtosylhydrazon (<u>1</u>)	56
2.2.2.	1.3.3-Trimethylcyclopropen (<u>2</u>)	56
2.2.3.	1-Lithium-2,3,3-trimethylcyclopropen (<u>3</u>)	57
2.2.4.	3-Hydroxy-3,3-diphenyl-propionsäuremethylester (<u>4</u>)	58
2.2.5.	3-Phenyl-zimtsäuremethylester (<u>5</u>)	59
2.2.6.	3-Phenyl-zimtsäure (<u>6</u>)	59
2.2.7.	1,1-Diphenyl-1-buten-3-on (<u>8</u>)	60
2.2.8.	1-(1-Hydroxy-1-methyl-3,3-diphenyl-2-propenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen (<u>9</u>)	62
2.2.9.	1-(1-Methoxy-1-methyl-3,3-diphenyl-2-propenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen (<u>10</u>)	63
2.3.	Synthese von (E)-1-(1-Methoxy-1-methyl-3-phenyl-2-butenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen (<u>16</u>)	64
2.3.1.	3-Methyl-zimtsäureethylester (<u>11</u>)'	64
2.3.2.	(E)-3-Methyl-zimtsäure (<u>12</u>)	65
2.3.3.	(E)-2-Phenyl-2-penten-2-on (<u>14</u>)	66
2.3.4.	(E)-1-(1-Hydroxy-1-methyl-3-phenyl-2-butenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen (<u>15</u>)	67
2.3.5.	(E)-1-(1-Methoxy-1-methyl-3-phenyl-2-butenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen (<u>16</u>)	68

2.4.	Synthese von 1,3-Dimethyl-4-(1,2-dimethyl-1-propenyl)-naphthalin (<u>22</u>)	70
2.4.1.	1-Brom-2.4-dimethylnaphthalin (<u>30</u>)	70
2.4.2.	1,3-Dimethyl-4-(1-hydroxy-1,2-dimethylpropyl)-naphthalin (<u>31</u>)	70
2.4.3.	1,3-Dimethyl-4-(1,2-dimethyl-1-propenyl)-naphthalin (<u>22</u>) und 1,3-Dimethyl-4-(2-methyl-1-methylen-propyl)-naphthalin (<u>32</u>)	72
2.5.	Synthese von 4,6-Diphenyl-isodurool (<u>35</u>)	75
2.5.1.	2,4,6-Trimethyl-3,5-diphenyl-2-cyclohexen-1-on (<u>33</u>)	75
2.5.2.	3-Hydroxy-2,3,4,6-tetramethyl-1,5-diphenyl-cyclohexen (<u>34</u>)	75
2.5.3.	4,6-Diphenyl-isodurool (<u>35</u>)	76
2.6.	Bestrahlungen der Verbindungen <u>10</u> , <u>16</u> und <u>17</u>	77
2.6.1.	Direkte Belichtungen von 1-(1-Methoxy-1-methyl-3,3-diphenyl-2-propenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen (<u>10</u>)	78
2.6.1.1.	Direkte Belichtungen von <u>10</u> in Hexan	78
2.6.1.2.	Direkte Belichtungen von <u>10</u> in Methylenchlorid und Methanol	80
2.6.2.	Direkte Belichtungen von (E)-1-(1-Methoxy-1-methyl-3-phenyl-2-butenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen (<u>16</u>)	81
2.6.3.	Sensibilisierte Bestrahlungen von 1-(1-Methoxy-1-methyl-3,3-diphenyl-2-propenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen (<u>10</u>)	82
2.6.3.1.	Belichtungen von <u>10</u> mit Acetophenon als Sensibilisator	82
2.6.3.2.	Belichtungen von <u>10</u> mit Aceton als Sensibilisator	82

2.6.4.	Sensibilisierte Bestrahlungen von (E)-1-(1-Methoxy-1-methyl-3-phenyl-2-butenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen (<u>16</u>) und (Z)-1-(1-Methoxy-1-methyl-3-phenyl-2-butenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen (<u>17</u>)	83
2.6.4.1.	Belichtung von <u>16</u> mit Acetophenon als Sensibilisator	83
2.6.4.2.	Belichtungen von <u>16</u> mit Aceton als Sensibilisator	84
2.6.4.3.	Belichtung von <u>17</u> mit Aceton als Sensibilisator	85
2.7.	Säurekatalysierte Umlagerungen	86
2.7.1.	Säurekatalysierte Umlagerungen von 1-(1-Methoxy-1-methyl-3,3-diphenyl-2-propenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen (<u>10</u>) und 1-(1-Hydroxy-1-methyl-3,3-diphenyl-2-propenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen (<u>9</u>)	86
2.7.1.1.	Umlagerungen von <u>10</u> in Methanol	86
2.7.1.2.	Umlagerung von <u>10</u> in Methanol mit p-Toluolsulfonsäure	88
2.7.2.	Säurekatalysierte Umlagerungen von (E)-1-(1-Methoxy-1-methyl-3-phenyl-2-butenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen (<u>16</u>)	90
2.7.2.1.	Umlagerungen von <u>16</u> in Methanol	90
2.7.2.2.	Umlagerung von <u>16</u> in Methanol mit p-Toluolsulfonsäure	92
2.7.3.	Säurekatalysierte Umlagerungen von (Z)-1-(1-Methoxy-1-methyl-3-phenyl-2-butenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen (<u>17</u>)	92
2.7.3.1.	Umlagerungen von <u>17</u> in Methanol	92
2.7.3.2.	Umlagerungen von <u>17</u> mit p-Toluolsulfonsäure	93
3.	Spektrenanhang	95
4.	Literaturverzeichnis	100

1. Allgemeiner Teil

1.1. Einführung

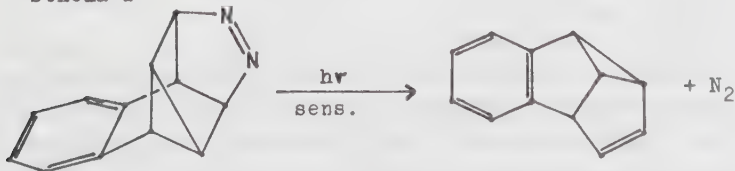
In der Mitte der sechziger Jahre entdeckten Zimmerman und Grunewald ein neues Prinzip für die photochemische Umlagerung von 1,4-Pentadienen ¹⁾. Es entstehen dabei vinylsubstituierte Cyclopropane. Der Art der Verbindungen entsprechend, bei denen diese Reaktion auftrat, wurde sie Di- π -Methan-Umlagerung genannt. Vereinfacht aber anschaulich läßt sie sich folgendermaßen formulieren:

Schema 1



Es ist nicht bekannt, ob die dargestellten Zwischenstufen in dieser Formulierung tatsächlich Energieminima auf der Reaktionshyperfläche sind. Man sollte sie besser als Punkte entlang dem Reaktionsweg vom angeregten Zustand des Ausgangsmaterials zum Grundzustand des Produktes verstehen. Zimmerman konnte nachweisen, daß die Diradikalstruktur III während der Umlagerung auftritt ¹⁵⁾. Durch sensibilisierte Bestrahlung von 8,9-Benzo-2,3-diazatetracyclo(4.4.0.0^{4,10}.0^{5,7}.)deca-2,8-dien erreichte er eine vollständige Umlagerung zum Di- π -Methan-Produkt:

Schema 2



Aus neueren Untersuchungen über die Regioselektivität der Umlagerung geht hervor, daß der angeregte Zustand des 1,4-Diens, der in Schema 1 als Diradikalspezies dargestellt ist, sehr leicht polarisierbar und somit zu einem bedeutenden

Teil durch ionische Terme zu beschreiben ist ¹³⁾.

Inzwischen haben sich aus einer großen Anzahl von Beispielen drei Grundtypen dieser Umlagerung herauskristallisiert, die sich voneinander in der Art der an der Reaktion beteiligten π -Systeme unterscheiden.

Der erste Typ ist die klassische Divinylverbindung des ersten Schemas, deren Photochemie im folgenden noch näher besprochen werden soll.

Aryl-Vinyl-Systeme, also allylsubstituierte Aromaten, bilden den zweiten Typ, bei deren Umlagerung die Arylgruppe erhalten bleibt und um ein C-Atom auf die ehemalige π -Einheit zuwandert.

Im dritten Fall ist eine Vinyl- mit einer Carbonylgruppe verknüpft. Diese Verbindungen lagern sich nur aus dem angeregten Tripletzustand um, wobei die Carbonylfunktion erhalten bleibt. Diese Reaktion wird auch als Oxa-di- π -Methan-Umlagerung bezeichnet. Einen Überblick über einen großen Teil der bisherigen Untersuchungen und Ergebnisse vermittelt ein Review-Artikel von Hixson, Mariano und Zimmerman ²⁾.

Für die photochemische Umlagerung des Divinylsystems sind bisher folgende Regeln gefunden worden:

a) Multiplizität des angeregten Zustandes

Ist mindestens eine der beiden Doppelbindungen im angeregten Zustand zur Rotation fähig, so führt eine direkte Bestrahlung über den S_1 -Zustand zu Di- π -Methan-Produkten. Die sensibilisierte Bestrahlung ergibt nur cis-trans-Isomerisierung der im T_1 -Zustand befindlichen Doppelbindung (free rotor-effect).

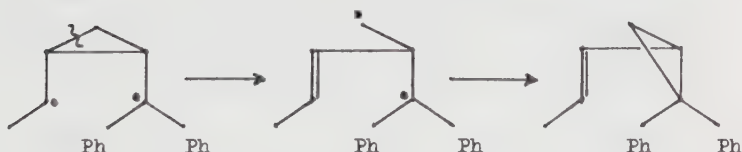
Sind beide Doppelbindungen in einen oder zwei Ringe starr eingebaut, so führt nur die sensibilisierte Bestrahlung zu Di- π -Methan-Produkten. Der S_1 -Zustand wird über andere Reaktionswege, z.B. (2+2)-Cycloaddition, desaktiviert.

b) Regioselektivität der Reaktion

Nach dem von Zimmerman vorgeschlagenen Umlagerungsmechanismus durchläuft der angeregte Zustand nach dem sogenannten π - π -bridging verschiedene diradikalische Zwischenstufen (siehe Schema 1). Dabei bildet sich eine π -Einheit

zurück. Erhalten bleibt in der Regel die Radikalposition, die am besten durch Nachbargruppen stabilisiert ist. An dieser Stelle bildet sich später dann der Cyclopropanring des Endproduktes ¹⁴⁾.

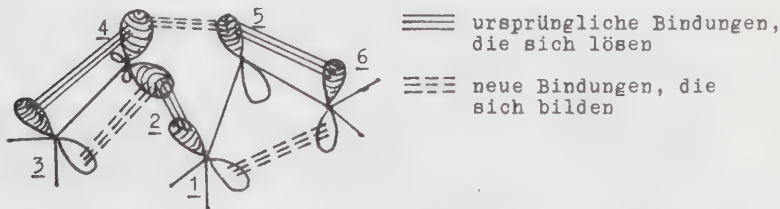
Schema 3



c) Stereospezifität der Umlagerung

Durch asymmetrische Substitution am C^3 -Kohlenstoff konnte eine vollständige Inversion während der Umlagerung festgestellt werden ³⁾. Gleichzeitig bleibt die Konfiguration an C^1 bzw. C^5 erhalten. Deshalb kann die Di- π -Methan-Umlagerung sehr gut als photochemisch erlaubte konzertierte Reaktion eines sechs Elektronen Möbius-Systems aufgefaßt werden ⁴⁾.

Abbildung 1



Um die Grenzen und Möglichkeiten dieses Umlagerungstyps kennenzulernen, wurden viele Spezies des Divinylsystems untersucht, bei denen eine oder beide π -Einheiten abgewandelt wurden ²⁾. So ersetzten Griffin und Mitarbeiter eine der beiden Doppelbindungen durch Acetylen- bzw. Allenfunktionen und fanden eine Di- π -Methan-Umlagerung, bei der allerdings die sp-hybridisierten Zentren erhalten blieben ⁵⁾. Zimmerman und Samuel fanden, daß die Umlagerung auch mit ei-

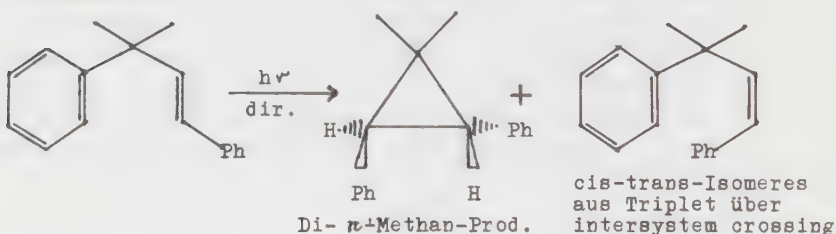
nem Cyclopropanring und einem π -System abläuft ⁶⁾. Eine Di- π -Methan-Umlagerung zwischen zwei Acetylen-Einheiten konnte allerdings nicht festgestellt werden ⁷⁾.

Eine weitere Möglichkeit der Variation von Divinylsystemen besteht in der Unterbringung einer Doppelbindung in Ringen verschiedener Größe. Dadurch können weitere Aussagen über die Regioselektivität und den Reaktionsmechanismus der Umlagerung gemacht werden. Zusätzlich ist mit der Entstehung interessanter polycyclischer Verbindungen zu rechnen.

Einige bisher bekannte Beispiele seien hier aufgeführt:

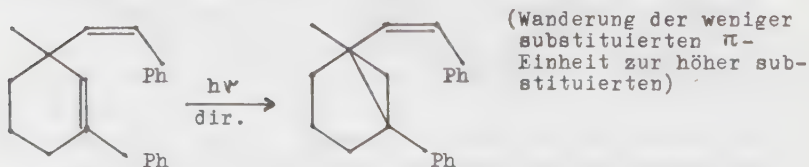
Das Aryl-Vinyl-System als Spezialfall der Kombination eines cyclischen Olefins mit einer Vinylgruppe ⁸⁾:

Schema 4



Mariano und Ko untersuchten folgendes System ⁹⁾:

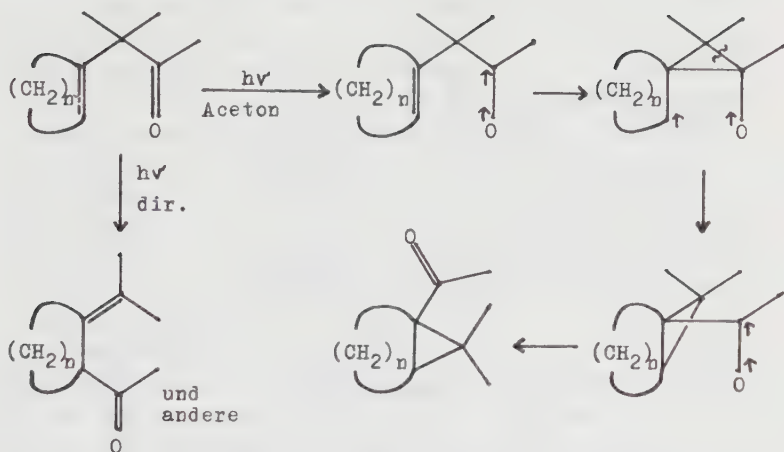
Schema 5



Verbindungen mit einer en-Funktion innerhalb eines kleinen Ringes wurden zuerst von Engel und Schexnayder erforscht ¹⁰⁾. Dabei ist zu beachten, daß für die in Schema 6 aufgeführten Verbindungen nur dann Oxa-di- π -Methan-Produkte zu erwarten sind, wenn die Ringgrößenzahl $n = 2$ oder 3 ist. In größeren Ringen kann die Anregungsenergie durch Schwingung oder Iso-

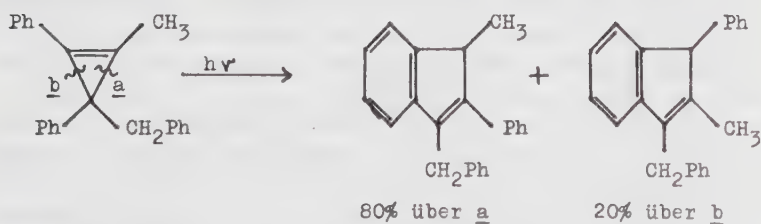
merisierung verlorengehen:

Schema 6

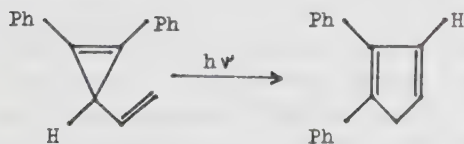


Die ersten Untersuchungen am Cyclopropenyl-Vinyl-System wurden gleichzeitig von Padwa¹¹⁾ und Zimmerman¹²⁾ mit folgenden Verbindungen durchgeführt:

Schema 7

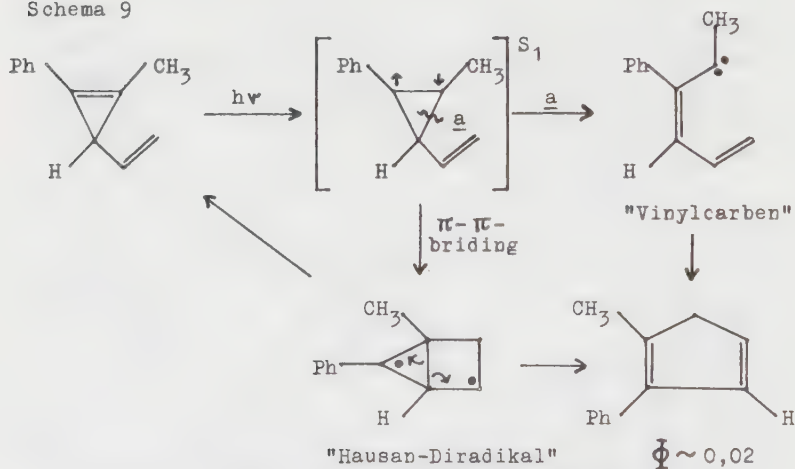


Schema 8



Die beobachtete Regioselektivität der Umlagerung, die durch die bevorzugte Öffnung der allylsubstituierten Bindung a verursacht wird, kann über zwei Reaktionsmechanismen erklärt werden:

Schema 9



Ein Hausan-Diradikal, wie es durch ein π - π -bridging entstehen kann, ist durch die Benzyl-Radikalposition besonders stabilisiert und führt, neben der Rückreaktion zum Ausgangsmaterial, beim Bruch der Bindung a zur Bildung des überwiegend gefundenen Cyclopentadienisomeren. Außerdem konnte von Zimmerman gezeigt werden ¹²⁾, daß, bei einer α -Phenyl-Substitution der Vinylgruppe, sich die Quantenausbeute an Cyclopentadien verdoppelt, da dadurch auch die andere Radikalposition im Hausan-Diradikal stabilisiert wird.

Bei dem Reaktionsweg über die Vinylcarben-Zwischenstufe wäre eine bevorzugte Bildung des im Produktgemisch weniger gefundenen Isomeren zu erwarten, da bei Bruch der Bindung b das besser stabilisierte phenylsubstituierte Vinylcarben entsteht. Es ist aber bekannt, und darauf weisen auch die niedrigen beobachteten Quantenausbeuten hin, daß Vinylcarben-Zwischenstufen hauptsächlich zu Cyclopropenen cyclisieren. Closs konnte dieses mit Versuchen zur thermischen Zersetzung von Vinyl-

Diazoverbindungen nachweisen ¹⁶⁾. Die Ursache für die Regio-selektivität der Umlagerung könnte somit bei verschiedenen großen Geschwindigkeitskonstanten für die unterschiedlichen Des-aktivierungswege der isomeren Vinylcarbene liegen.

Das Carben, das durch Bruch der Bindung b des Cyclopropens entsteht, besitzt eine höhere Energie als das durch Bruch von a entstandene. Somit wird es eher als sein Isomeres mit der Energiehyperfläche des angeregten Singlet-Cyclopropens korrelieren. In Anlehnung an die "Trichter"-Theorie von Michl ¹⁷⁾ sind durch "internal conversion" Übergänge von der Singlet-Hyperfläche zur näherliegenden Vinylcarben-Hyperfläche besonders leicht möglich. Von dort aus bildet sich entweder das Cyclopropen zurück oder das Molekül lagert sich zum 1,3-Cyclopentadien um.

Die Bestrahlung der Verbindung aus Schema 7 in Methanol ergab keine Indenderivate mehr, analog zur Bildung von Allylkationen aus Vinylcarbenen durch Protonierung in Methanol.

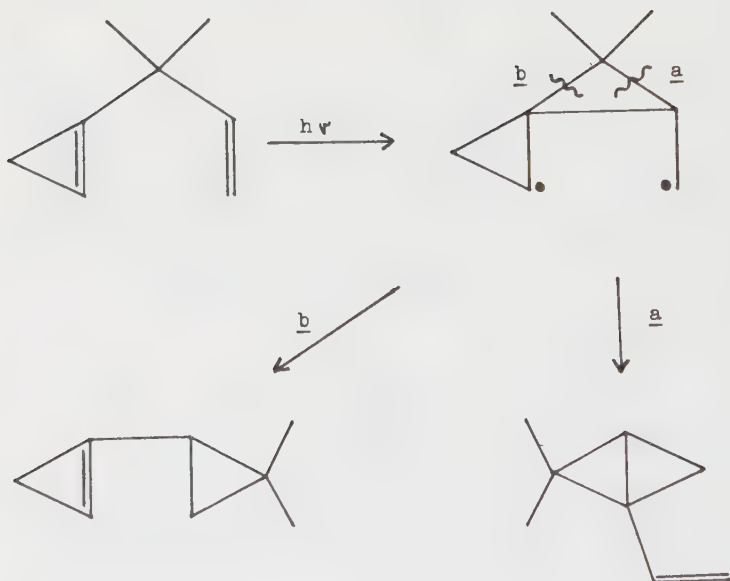
Bei dem 3-Vinylcyclopropen aus Schema 8 konnten nach der Bestrahlung in Methanol keine Methoxyprodukte gefunden werden. Dadurch kann für diesen Verbindungstyp eine Carbenzwischenstufe zwar nicht ausgeschlossen aber doch in Frage gestellt werden.

Zimmerman hält die Umlagerung von Vinylcyclopropenen über das Hausan-Diradikal für wahrscheinlicher, während Padwa der Vinylcarben-Route den Vorzug gibt. Beide Autoren halten weitere Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus für notwendig.

Die zweite Strukturmöglichkeit für ein Cyclopropenyl-Vinyl-System, bei dem eine Allylgruppe in 1-, bzw. 2-Position mit dem Cyclopropenring verknüpft ist, wurde noch nicht photochemisch untersucht.

Den Regeln der Di- π -Methan-Umlagerung nach wären je nach Substitution und Verhalten des Cyclopropenringes folgende Produkte zu erwarten:

Schema 10



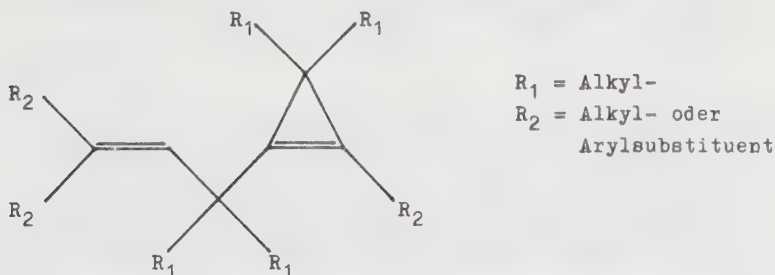
1.2. Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit war es, ein stabiles Cyclopropenyl-Vinyl-System darzustellen und photochemisch zu untersuchen. Der "Methan"-Kohlenstoff sollte dabei doppelt alkylsubstituiert sein, weil dadurch eine Di- π -Methan-Umlagerung begünstigt wird. Durch die beiden Alkylsubstituenten wird nämlich die 1,3-diradikalische Zwischenstufe stabilisiert (siehe Struktur IV in Schema 1), in der eine Radikalposition der "Methan"-Kohlenstoff ist. Außerdem wurde von Zimmerman und Pincock nachgewiesen, daß an dieser Stelle unsubstituierte 1,4-Pentadiene bei direkter Bestrahlung keine Di- π -Methan-Umlagerung eingehen, sondern über eine 1,2-H-Verschiebung mit geringen Quantenausbeuten zu anderen Produkten abreagieren¹⁸⁾.

Zur Bildung eines geeigneten Chromophors sollten entweder der Cyclopropenring oder die freie Doppelbindung mit einer Phenylgruppe in Konjugation stehen.

Demnach war eine Verbindung folgender Art darzustellen:

Abbildung 2



Die Produkte der direkten oder auch sensibilisierten Bestrahlung sollten isoliert und identifiziert werden. Eine detaillierte mechanistische Untersuchung sollte anschließend Informationen über die einzelnen Wege, die zur Desaktivierung des elektronisch angeregten Zustands führen, liefern.

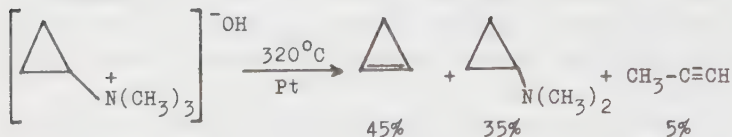
1.3. Synthesemöglichkeiten und Darstellung der Ausgangsverbindungen

1.3.1. Auswahl des Syntheseweges

Zur Herstellung einfach substituierter Cyclopropene sind mehrere Wege bekannt ¹⁹⁾, die hier kurz vorgestellt und an einigen Beispielen demonstriert werden sollen.

a) Cyclopropene durch β -Eliminierung aus Cyclopropanderivaten:

Schema 11



Lit.: 20)

Schema 12



Lit.: 46,47)

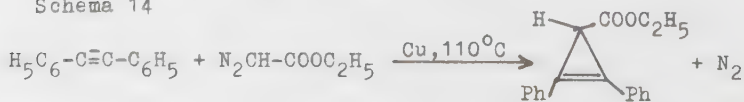
b) Cyclopropene durch Carben- oder Carbenoidaddition an Acetylene. Hier ist vor allem die Addition von Diazomethan und Diazoessigester an Acetylderivate mit anschließender thermischer, photolytischer oder katalytischer Stickstoffeliminierung erfolgreich ²¹⁾.

Schema 13



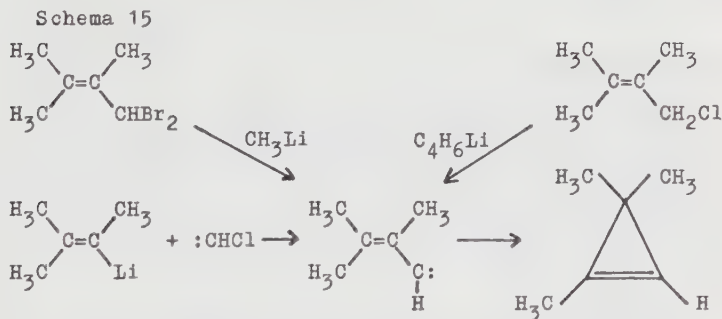
Lit.: 22)

Schema 14

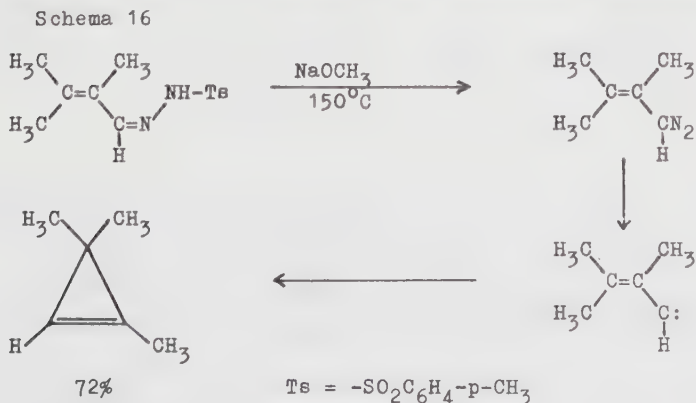


Lit.: 23)

- c) Cyclopropene durch Cyclisierung geeigneter carbenoider Zwischenstufen. Viele Methoden aus diesem Bereich sind von Closs erarbeitet worden. Die Ausbeuten an Cyclopropenen sind meistens sehr gering ²⁴⁾.



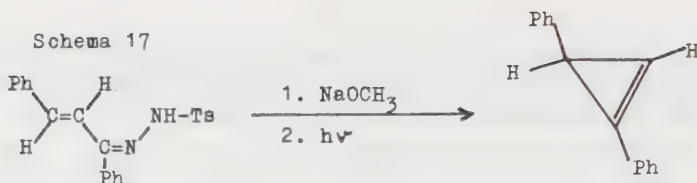
Die besten Ausbeuten an Cyclopropenen verspricht die thermische oder photolytische Zersetzung der Tosylhydrazonsalze von α, β -ungesättigten Carbonylverbindungen ^{25, 16)}.



Diese sogenannte Bamford-Stevens-Reaktion ergibt abhängig von der Art des Substituenten stark schwankende Ausbeuten an Cyclopropenen und versagt bei den Tosylhydrazonen aromatischer Ketone ganz.

Alkyl- wie auch arylsubstituierte Tosylhydrazone können dagegen gut auf photolytischem Wege in die entsprechenden Cyclopropene umgewandelt werden ²⁶⁾:

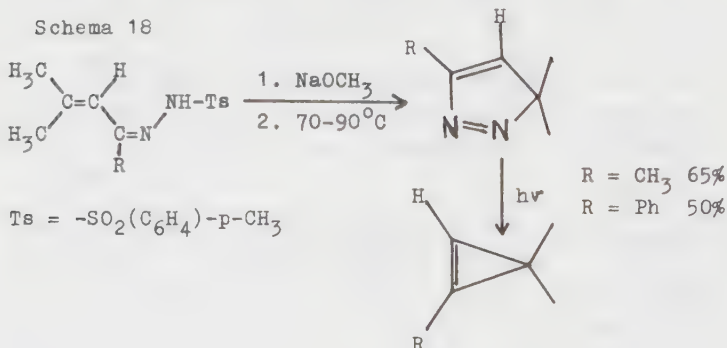
Schema 17



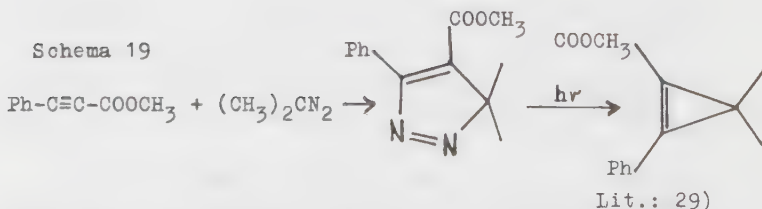
d) Cyclopropene durch Photolyse von 3H-Pyrazolen.

3H-Pyrazole lassen sich leicht durch vorsichtiges Erhitzen der entsprechenden Tosylhydrazone gewinnen ²⁷⁾. Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda \sim 350 \text{ nm}$, $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung) führt dann zur Bildung der Cyclopropene: Da bei tiefer Temperatur bestrahlt werden kann ist auch die Herstellung Thermisch sehr instabiler Cyclopropene möglich ²⁸⁾.

Schema 18



Schema 19

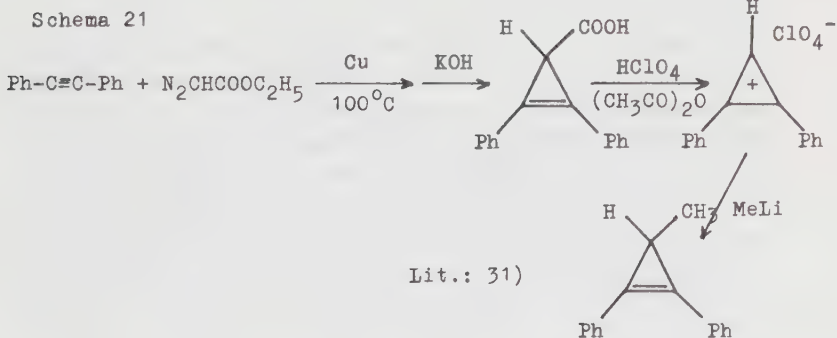
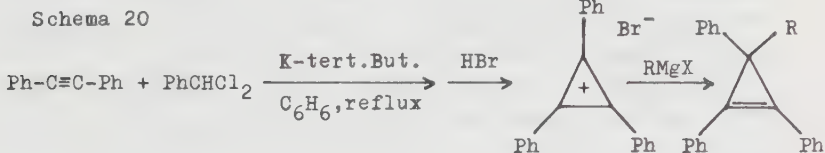


Von den genannten Methoden sind nur die unter a) und d) aufgeführten zur Darstellung von Cyclopropenen mit komplizierteren Substituenten geeignet. Ein Cyclopropenderivat, wie es für diese Arbeit gefordert war, läßt sich aber auch nach diesen Methoden nicht direkt gewinnen.

Als Ausweg bleibt eine nachträgliche Substitution von einfach

darstellbaren stabilen Cyclopropenen.

Ein Verfahren, das von Breslow und Mitarbeitern stammt, führt über die Reaktion von Grignard-Verbindungen mit Cyclopropenyl-lithium-Ionen zu neuen Derivaten ^{23,30}). Allerdings läßt sich hier hierbei der gewünschte Substituent nur in der 3-Position des Ringes einbauen:



Ein zweites Verfahren, das eine Substitution an der 1-, bzw. 2-Position des Cyclopropenringes erlaubt, geht von der relativ hohen Acidität des vinyllischen H-Atoms im Cyclopropen aus. Die Acidität kann als Funktion des s-Anteils einer C-H-Bindung aufgefaßt werden. Mit 44%- (aus Messungen der ¹³C-H-Kopplungskonstanten) bzw. 42% s-Charakter (empirischer Wert, der sich aus der Länge der vinyllischen =C-H-Bindung ergibt) liegt die Säurestärke von Cyclopropen näher an der des Acetylens (50% s-Anteil) als an der des Äthylens mit 33% s-Anteil. Aus IR-Daten konnten allerdings Werte berechnet werden, die für die vinyllische C-H-Bindung einen s-Charakter von nur 37% angeben ³²).

Aus diesem Grund können Cyclopropene mit vinyllischem Wasserstoff, ähnlich den Acetylenen, bestimmte Arten von Grignard-

Reaktionen eingehen. So wurde von Closs, mittels *n*-Butyllithium, das 1-Lithium-2,3,3-trimethylcyclopropen dargestellt, an dem sich das Lithium gegen eine Anzahl verschiedener Gruppen austauschen ließ ³³⁾.

Magnesiumorganische Grignard-Verbindungen dagegen addieren bevorzugt an die Doppelbindung des Cyclopropens ³⁴⁾. Ein "Grignard-Austausch", wie er oft bei Acetylenen durchgeführt wird, ist daher bei Cyclopropenen nicht möglich.

Neuerdings ist es Sorokin und Mitarbeitern gelungen, 2,3,3-Trimethylcyclopropenylkupfer herzustellen, indem sie die entsprechende Lithiumverbindung bei -70°C mit Kupfer(I)chlorid umsetzten ³⁵⁾.

In dieser Arbeit wurde zur Verknüpfung des Dreiringes mit dem π -Substituenten die Addition von Cyclopropenyllithium an α - β -ungesättigte Ketone angewandt. Der daraus entstehende Alkohol wurde anschließend zum Methyläther umgesetzt. Als Cyclopropen wurde das 1,3,3-Trimethylderivat ausgewählt, das bei Raumtemperatur lange Zeit stabil ist und gut für weitere Synthesen verwendet werden kann. Die von Closs beschriebene Darstellung ¹⁶⁾ durch die Bamford-Stevens-Reaktion (siehe unter 1.3.1.c.) ergibt sichere, wenn auch nicht immer befriedigende Ausbeuten.

Die Reaktion von 1-Lithium-2,3,3-trimethylcyclopropen mit Mesityloxid ergab, wie erwartet, ausschließlich Addition an die Carbonylgruppe. Wünschenswert wäre auch eine 1,4-Addition des Grignard-Reagenzes gewesen, die zu einer Dialkylsubstitution am "Methankohlenstoff" des geplanten Endproduktes geführt hätte. Da die magnesiumorganischen Cyclopropenverbindungen nicht darstellbar sind ³⁴⁾, wurde versucht, Dicyclopropenylcadmium herzustellen.

Es existiert ein Syntheseverfahren zur Ummetallierung von Phenyllithium zu Diphenylcadmium mit Hilfe von Cadmiumbromid und Magnesiumbromid als Katalysator ³⁶⁾. Diphenylcadmium reagiert dann mit Chalcon nur unter 1,4-Addition ³⁷⁾:

Schema 22

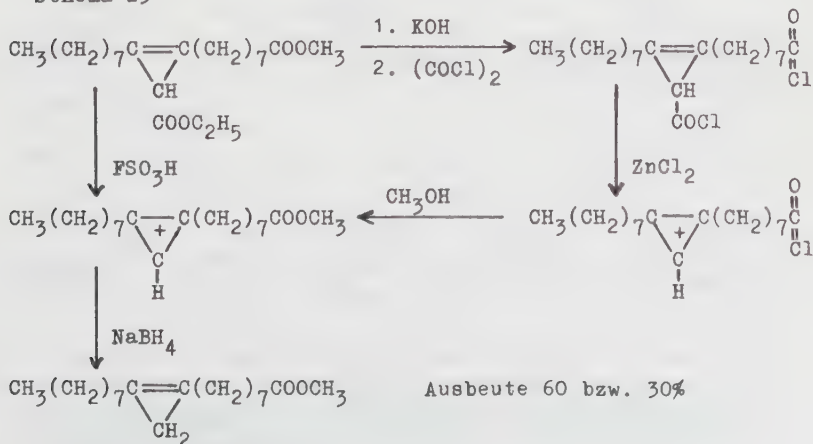


Es gelang jedoch nicht, nach dieser Vorschrift Di-2,3,3-trimethylcyclopropenylcadmium herzustellen und mit Phenyl-Isobutenyl-Keton zur Reaktion zu bringen. Deswegen wurde auf die lithiumorganische Verbindung zurückgegriffen. Die hiermit durch 1,2-Addition erhaltenen Endprodukte sind allerdings am "Methan"-Kohlenstoff alkyl-alkoxy-substituiert. Dies sollte jedoch bei einer Di- π -Methan-Umlagerung nicht stören, wie schon von Griffin und Mitarbeitern gezeigt wurde ³⁸⁾.

1-Phenyl-3,3-dimethylcyclopropen, das schon selbst einen für eine spätere Bestrahlung geeigneten Chromophor besitzt und in Verbindung mit einem Allylsystem ein weiteres interessantes Derivat geliefert hätte, ist thermisch sehr instabil ²⁸⁾ und konnte deswegen als Cyclopropenderivat in der geplanten Synthese nicht verwendet werden.

Eine andere Möglichkeit, um an 1-Phenyl-substituierte Cyclopropene zu gelangen, ist die carbenoide Addition von Diazoessigester an Phenylacetylderivate (siehe unter 1.3.1.b.). Der entstehende Cyclopropenylester kann auf zwei Arten zum Cyclopropeniumion abgebaut ³⁹⁾ und dann mit Methyllithium in 3-Position Methyl-substituiert werden ³¹⁾. Diese Methode ist bisher nur beim Sterculinsäureester angewandt worden:

Schema 23

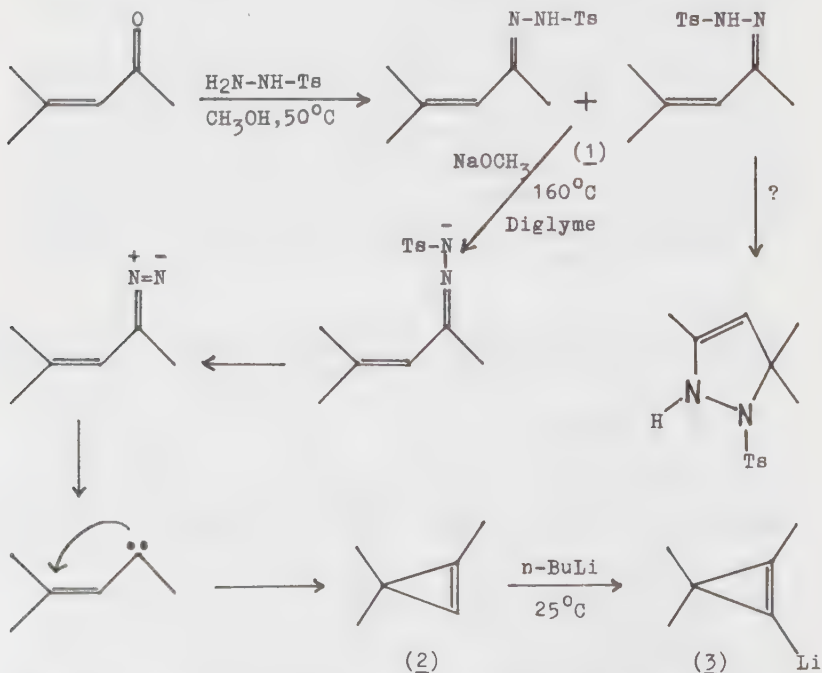


Auf den 3,3-Dimethyl-5-phenyl-4-pentinsäureester übertragen war dieses Verfahren nicht erfolgreich. Nach vielen Versuchen gelang es zwar, wenn auch mit schlechten Ausbeuten, Diaz-essigester an die Acetylenfunktion zu addieren, die anschließende Decarboxylierung mit Fluorsulfonsäure ergab jedoch keine brauchbaren Produkte.

1.3.2. Darstellung von 1-(1-Methoxy-1-methyl-3,3-diphenyl-2-propenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen (10)

Die Darstellung erfolgte nach folgendem Schema:

Schema 24

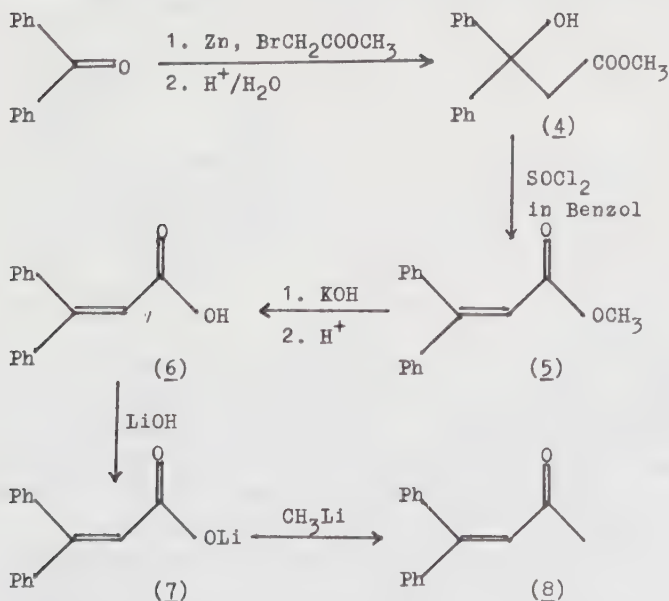


Die Darstellung von 1,3,3-Trimethylcyclopropen (2) ist von Closs beschrieben ¹⁶⁾. Die von ihm angegebene Ausbeute an 2

von 39% konnte allerdings nie erreicht werden. Der problematische Schritt scheint in der Bildung von 1 zu liegen, da die Verwendung von Tosylhydrazid verschiedener Hersteller unterschiedliche Ausbeuten an 2 ergab.

Bei der Destillation des Cyclopropens aus n-Heptan ist es vorteilhaft, etwas Hydrochinon zuzusetzen, um eine radikalische Polymerisation des Cyclopropens zu verhindern. Das mit einer maximalen Ausbeute von 30% gewonnene 1,3,3-Trimethylcyclopropen hat die in der Literatur angegebenen Eigenschaften ²⁴⁾. Die Umsetzung mit n-Butyllithium in Äther zum Cyclopropenyllithium (3) nach Levina ⁴¹⁾ verlief nahezu quantitativ.

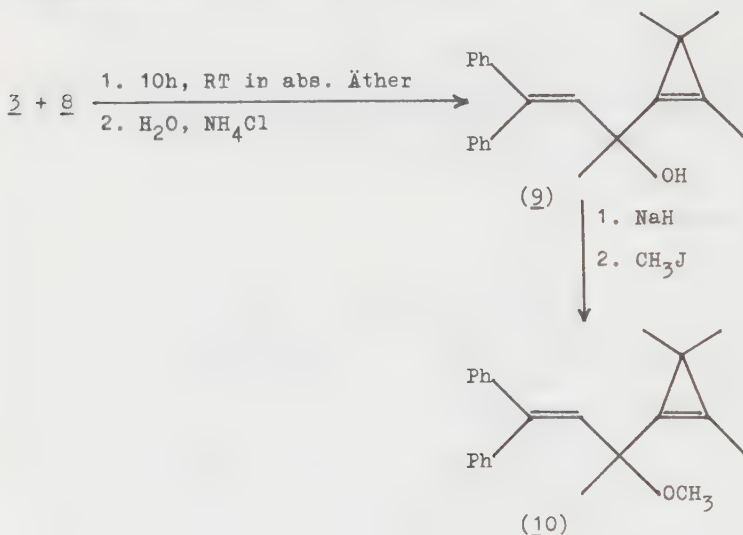
Schema 25



Der β -Phenylzimsäureester (5) wurde im wesentlichen nach einer Vorschrift von Heilmann und Glenat ⁴²⁾ dargestellt. Zur Dehydratisierung war Thionylchlorid ebenso geeignet wie Phosphoroxidchlorid.

Das Keton (8) konnte sowohl durch einstufigen Umsatz der β -Phenylzimtsäure (6) mit der zweifachen molaren Menge Methyllithium, als auch durch Reaktion des getrennt hergestellten Lithiumsalzes (7) mit Methyllithium erhalten werden. Das zweite Verfahren ergab bessere Ausbeuten ⁴³⁾.

Schema 26



Das 1,1-Diphenyl-1-buten-3-on (8) wurde direkt zur frisch bereiteten Cyclopropenyllithium-Lösung gegeben. Die Ausbeute an Alkohol (9) betrug etwa 90%. Die Verätherung mit Natriumhydrid und Methyljodid zum Endprodukt 10 verlief in Pentan quantitativ, in Äther, nach einer Vorschrift von Hurd und Saunders ⁴⁴⁾, nur sehr unvollständig.

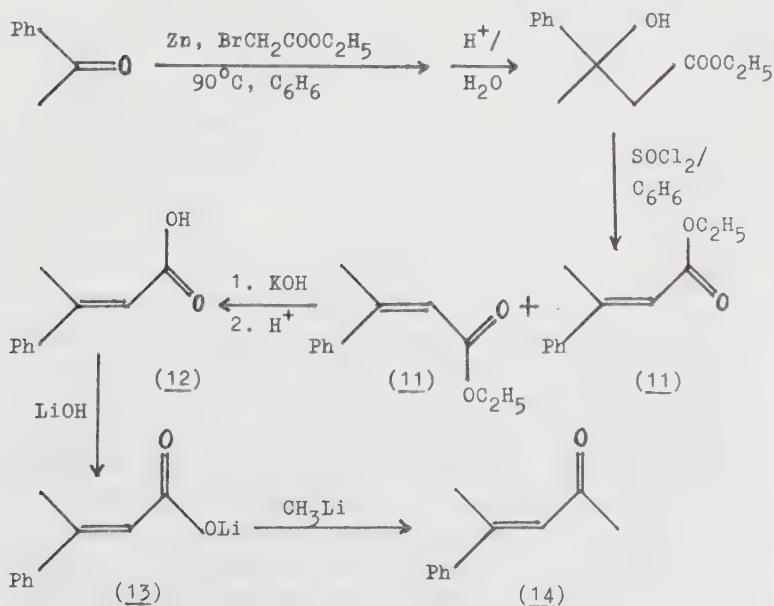
Das Rohprodukt 10 zeigte im ¹H-NMR-Spektrum kaum Verunreinigungen. Nach der Reinigung über eine Kieselgelsäule war es ein farbloses Öl, das auch bei -20°C nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Allen Daten und Spektren nach (siehe 2.2.9.) handelte es sich bei dem Material 10 um das gewünschte 1-(1-Methoxy-1-methyl-3,3-diphenyl-2-propenyl)-2,3,3-trimethylcyclopro-

pen. Das ^1H -NMR-Spektrum (siehe 3.2.) zeigt die Cyclopropenyl-Methyl-Gruppen fast an der gleichen Position wie im Spektrum des 1,3,3-Trimethylcyclopropens (2) (siehe 3.1.). Im Diphenylvinylteil ergeben die Phenylgruppen zwei Signale, im Unterschied zum Spektrum des 1,1-Diphenyl-1-buten-3-on (8), das nur ein Singlet von zehn Protonen bei $\delta = 7,15$ ppm aufweist.

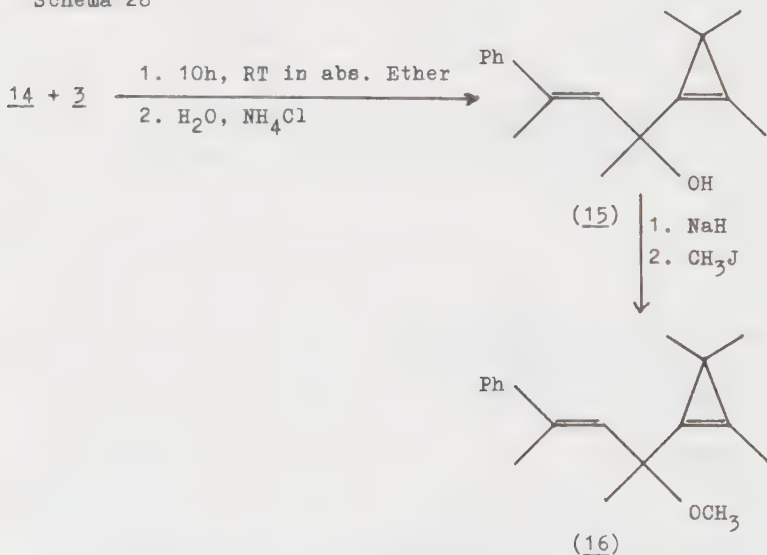
1.3.3. Darstellung von (E)-1-(1-Methoxy-1-methyl-3-phenyl-2-butenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen (16)

Schema 27



Der β -Methylzimtsäuremethylester (11) wird als (E),(Z)-Isomerengemisch erhalten. Bei der anschließenden Verseifung bildet sich ausschließlich (E)- β -Methylzimtsäure (12), das thermodynamisch stabilere Isomere. Die Konfiguration von 12 wurde durch Shift-Reagenz-Experimente abgesichert ⁴⁵⁾. Die weitere Umsetzung über das Lithiumsalz 13 zum (E)-4-Phenyl-3-penten-2-on (14) läuft ähnlich, wie in Kapitel 1.3.1. beschrieben ab. Allerdings sind die Ausbeuten geringer ⁴³⁾.

Schema 28



Die Darstellung von (E)-1-(1-Methoxy-1-Methyl-3-phenyl-2-butenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropan (16) verlief genauso unproblematisch und mit ähnlich guten Ausbeuten wie die von (10).

Das ¹H-NMR-Spektrum von 16 (siehe 3.3.) entspricht dem der Verbindung 10, wenn man berücksichtigt, daß gegenüber 10 in 16 eine Phenylgruppe durch eine Methylgruppe ersetzt ist. Die Spektren von 15 und 16 unterscheiden sich nur durch die Methoxygruppe in 16. Allen anderen Spektren und Daten nach, wie ¹³C-NMR, Massenspektrum, CH-Analyse, IR (mit Cyclopropan- >C=C< -Valenzschwingungsbande bei $\nu = 1845 \text{ cm}^{-1}$)

und UV, ist das Material 16 (E)-1-(1-Methoxy-1-methyl-3-phenyl-2-butenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropan .(Siehe dazu Kapitel 2.3.5. im experimentellen Teil).

1.4. Reaktionen, Ergebnisse und Diskussionen

1.4.1. Bestrahlungen von 1-(1-Methoxy-1-methyl-3,3-di-phenyl-2-propenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen (10) und (E)-1-(1-Methoxy-1-methyl-3-phenyl-2-butenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen (16)

1.4.1.1. Direkte Belichtung von 10

Die direkten Photolysen wurden bei 300 nm in einem "Rayonet"-Reaktor mit "sunlight phosphor"-Lampen in Cyclohexan, n-Hexan und Methylenchlorid in einem Quarzgefäß ausgeführt. Das UV-Spektrum von 10 in Cyclohexan zeigte bei 300 nm nur noch eine Endabsorption, mit $\epsilon \sim 480 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm} (\epsilon = 14600)$. Gegenüber 1,1-Diphenylethylen und 1,1-Diphenylbuten zeigt 10 eine Rotverschiebung von 4 ^{55a}), bzw. 6 nm ^{55b}), was auf eine Wechselwirkung mit der π -Bindung in β, γ -Stellung zurückgeführt werden kann.

Die Konzentration der Lösungen wurde so angepaßt, daß 99% des Lichtes ($E = 4,0$) unter den Versuchsbedingungen absorbiert wurden.

Die Belichtungen in Cyclohexan führten nach 3 Stunden zur Bildung von Polymeren und gleichzeitig zur Reaktion mit dem Lösungsmittel; vermutlich durch Wasserstoffabstraktion bedingt. Umlagerungsprodukte konnten jedoch keine beobachtet werden.

Im Gegensatz dazu beobachtete man bei Belichtung von Methylenchlorid-Lösungen von 10 eine rasche Verfärbung nach Gelb. Nach einstündiger Bestrahlung hatte sich 1-Phenyl-3-methyl-4-(1,2-dimethyl-1-propenyl)-naphthalin (21) neben einem beträchtlichen Anteil an Polymeren gebildet und das Ausgangsmaterial war vollständig verschwunden. Im Vergleich dazu war bei der Belichtung in n-Hexan auch nach 3 Stunden noch hauptsächlich unverändertes Edukt vorhanden.

Belichtungen von 10 in n-Hexan bei 254 nm führen dagegen bereits nach 10 min zu einer vollständigen Umsetzung des Eduktes - ob diese Ergebnis auf einem Wellenlängeneffekt

oder auf unterschiedlicher Strahlungsintensität der Lampen beruht, wurde nicht untersucht-.

Die Photolyse von 10 in Methanol (abs.) bei 300 nm lieferte nach 30 Minuten ein Gemisch von drei Produkten, von denen zwei, nach chromatographischer Auftrennung, als 18 und 21 identifiziert werden konnten. Das nicht identifizierte Produkt konnte als Photoprodukt von 18 in einem getrennten Experiment nachgewiesen werden. 18 wurde später als 6-Methoxy-3,5,6-trimethyl-1,1-diphenyl-1,3,4-heptatrien bestimmt (siehe dazu Abschnitt 1.4.2.1.).

1.4.1.2. Direkte Belichtung von 16

Die direkte Photolyse von 16 wurde in gleicher Weise wie unter 1.4.1.1. beschrieben durchgeführt. Als einzige Photoreaktion trat eine cis-trans-Isomerisierung ein. Auch eine Belichtung bei 300 nm mit einem Filter, das die Strahlung unter 300 nm absorbierte ⁷³⁾ (siehe exp. Teil 2.6.2.), führte hauptsächlich zur cis-trans-Isomerisierung. Nach längeren Bestrahlungszeiten traten auch hier Polymere auf. Das UV-Spektrum von 16 zeigte für den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang ein $\lambda_{\max}$ bei 245,5 nm ($\epsilon = 13800$) und ist somit ähnlich dem des α -Methylstyrols ^{55e)}.

1.4.1.3. Sensibilisierte Bestrahlungen von 10

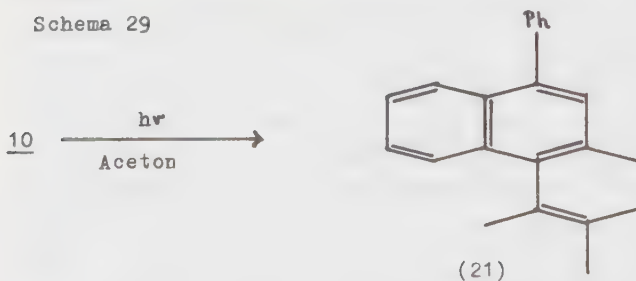
Als Sensibilisatoren wurden Acetophenon und Aceton benutzt. Beide Verbindungen gehen bei photochemischer Anregung vollständig in den Triplett-Zustand über und sind somit als Sensibilisatoren prinzipiell geeignet. Sie besitzen eine Triplettenergie von 308 bzw. 326 kJ/Mol. Damit sollten sie deutlich über derjenigen der Substrate 10 und 16 liegen. Für diese kann eine Triplettenergie von etwa 250 kJ/Mol angenommen werden, da bei ihnen ein ähnlicher Chromophor wie in cis-Stilben ($E_T = 247$ kJ/Mol) vorliegt. Für den Sty-

rol-Chromophor wird von Evans eine Triplett-Anregungsenergie von 258 kJ/Mol angegeben 49).

Für die acetophenonsensibilisierten Photolysen wurde die Sensibilisatorkonzentration in Hexan so gewählt, daß alles eingestrahlte Licht absorbiert wurde. Das Edukt 10 wurde dann eine Stunde bis fünfeinhalb Stunden im Pyrexgefäß bei 300 oder 350 nm belichtet. Die spektroskopische Untersuchung des bestrahlten Materials gab keinen Hinweis auf entstandene Photoprodukte.

Aceton diente bei den weiteren Bestrahlungen zugleich als Sensibilisator und als Lösungsmittel. Nach 20 Minuten Photolyse bei 300 nm im Quarzgefäß bildete sich das Produkt 21, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kein Methoxy-Signal mehr aufwies.

Schema 29



Spätere Untersuchungen ergaben, daß 21 kein Photoprodukt von 10 ist (siehe dazu Abschnitt 1.4.2.1.).

Die Ausbeuten dieses Naphthalinderivates waren nicht reproduzierbar. So war einmal nach 30 Minuten alles Ausgangsmaterial umgesetzt, ein anderes Mal unter den gleichen Bedingungen nach zwei Stunden erst etwa 40 %. Die Ursache hierfür wurde in der Qualität des Acetons vermutet, nachdem Lampensätze, Temperatur und Konzentration der Bestrahlungslösung überprüft waren. Doch auch nach sorgfältiger Trocknung und Reinigung des Acetons hatte das Methanolabspaltungsprodukt 21 nach einer Bestrahlungsdauer von einer Stunde bei 300 nm einen Anteil von 30 - 40 % neben unverändertem 10 im Bestrahlungserzeugnis. Andere Produkte konnten nicht festgestellt werden. Die neu entstandene

Verbindung 21 konnte vom nicht umgesetzten Ausgangsmaterial 10 und wenig Polymeren chromatographisch abgetrennt und gereinigt werden.

Aus dem Integral des ^1H -NMR-Spektrums (siehe 3.8.) wurde auf ein Methanolabspaltungsprodukt mit der Summenformel $\text{C}_{22}\text{H}_{22}$ geschlossen. C-H-Analyse und Massenspektrum mit $M = 286$ bestätigten dieses. Das IR-Spektrum enthielt nicht mehr die >C=C< -Doppelbindungsschwingungsbande des Cyclopropens bei 1845 cm^{-1} . Aus dem ^1H -NMR-Spektrum wurde für 21 zuerst die Struktur von 1,2,3,5-Tetramethyl-4,6-diphenylbenzol (4,6-Diphenylisodurol) (35) abgeleitet. Dieses Material konnte durch Umsatz von 2,4,6-Trimethyl-3,5-diphenyl-2-cyclohexen-1-on ⁵⁰⁾ mit Phenylmagnesiumbromid und anschließender Dehydratisierung und Aromatisierung synthetisiert werden (siehe Teil 2.5.). Ein Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von 21 und 35 (siehe Spektren 3.8. sowie 3.10.) ergab allerdings deutliche Unterschiede im Aufspaltungsmuster der aromatischen Protonen zwischen $\delta = 6,9$ und $7,6$ ppm. Eine genauere Untersuchung des Aufspaltungsmusters von 21 im 90 MHz - ^1H -NMR-Spektrum ließ dann nur noch die Struktur eines phenyl-alkenyl-substituierten Naphthalinderivates wahrscheinlich erscheinen.

Ein scharfes Singulett von fünf Protonen bei $\delta = 7,16$ ppm deutet dabei auf die unveränderte Phenylgruppe hin. Im Bereich der Alkylprotonen sind drei Singuletts bei $\delta = 1,42$ ppm (3 H), $1,98$ ppm (6 H) und $2,33$ ppm (3 H) vorhanden, von denen das letzte die typische Verschiebung von $\delta = 2,3$ ppm für Methylgruppen besitzt, die sich an Aromaten befinden. Die beiden anderen Singuletts sind stark verbreitert und zeigen im 90 MHz -Spektrum eine schwache Aufspaltung in Multipletts (etwa $0,5\text{ Hz}$), die durch eine Homoallylkopplung innerhalb der Trimethylethylengruppe erklärt werden kann. Diese Gruppe ist außerdem durch den ankondensierten Aromaten auf der einen Seite, sowie durch die orthoständige Methylgruppe auf der anderen Seite sterisch sehr eingeengt und damit in ihrer Rotation behindert. Dies kann ebenfalls Ursache der starken Verbreiterung der Methylgruppensignale sein. Für 2,6-Dimethylsty-

role z.B. wurde ein Winkel zwischen 46 und 52° zwischen Ringebene und π -Bindung gefunden ⁵¹⁾.

Die starke Abwinkelung des π -Systems vermindert auch die Konjugation mit dem Aromaten. Deshalb ist das in n-Hexan aufgenommene UV-Spektrum von 21 mit $\lambda_{\max} = 230 \text{ nm}$ ($\epsilon = 52100$) und $\lambda_{\max} = 295 \text{ nm}$ ($\epsilon = 10200$) dem des 1-Phenyl-naphthalins mit $\lambda_{\max} = 326$ ($\epsilon = 60500$) und $\lambda_{\max} = 289 \text{ nm}$ ($\epsilon = 9100$) (in Petrolbenzin) sehr ähnlich ^{55c)}.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist neben den olefinischen bzw. aromatischen Kohlenstoffatomen bei $124 - 141 \text{ ppm}$ nur vier Methyl-C-Signale zwischen $18,9$ und $21,6 \text{ ppm}$ (auf TMS bezogen) auf.

Die sterische Abschirmung der dreifach methylsubstituierten Vinylgruppe ist auch der Grund dafür, daß sich 21 in Methanol weder mit Pt/C noch mit Pd/C unter Normaldruck hydrieren ließ. Ähnliches fand Schwartzmann, der 2,6-Dimethylstyrol ebenfalls nicht mit Pd/C unter Normaldruck hydrieren konnte ⁵²⁾.

Die Bromierung von 21 in Tetrachlorkohlenstoff ergab H-Substitution an den Methylgruppen unter Bromwasserstoffentwicklung. In Eisessig wurde das Material nicht angegriffen.

Der Abbau von 21 durch Oxidation mit Kaliumpermanganat zur Dicarbonsäure gelang weder durch Kochen mit wäßrigem Natriumcarbonat, noch durch 160 stündiges Rühren in Benzol mit Dicyclohexyl-18-krone-6-ether nach Sam und Simons ⁵³⁾.

Die unabhängige Synthese der Analogverbindung 1,3-Dimethyl-4-(1,2-dimethyl-1-propenyl)-naphthalin (22) sicherte auch die Struktur des aus 10 entstandenen Produktes 21 ab. Es handelt sich um 1-Phenyl-3-methyl-4-(1,2-dimethyl-1-propenyl)-naphthalin. Die Daten und Spektren sind unter 2.7.1.2. aufgeführt.

1.4.1.4. Sensibilisierte Bestrahlungen von 16

Die Bestrahlungen von 16 mit Acetophenon wurden in n-Hexan

bei 350 nm im Pyrexgefäß und bei 300 nm im Quarzgefäß durchgeführt.

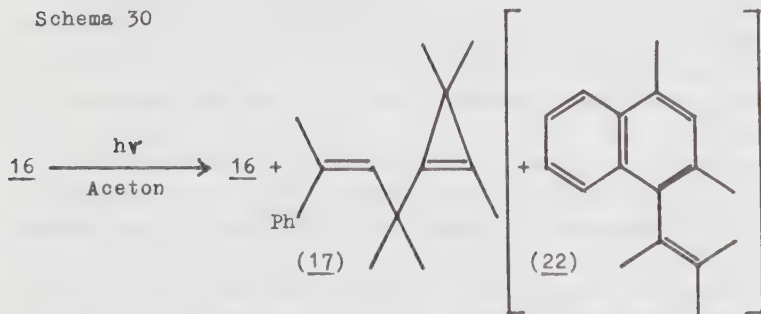
Die 2,5 stündige Belichtung bei 350 nm ergab neben Polymerisationsprodukten 1,3-Dimethyl-4-(1,2-dimethyl-1-propenyl)-naphthalin (22) sowie das zu 16 cis-trans-Isomere (Z)-Derivat 17. 16 und 17 lagen im Verhältnis 1 : 3 vor.

Die Bestrahlungen bei 300 nm im Quarzgefäß lieferten die gleichen Produkte schon nach kürzerer Zeit. Nach 135 Minuten war neben viel Polymeren nur noch das Produkt 22 vorhanden, das aus 16 bzw. 17 durch Verlust von Methanol zustande gekommen sein mußte.

Auch die acetonsensibilisierte Belichtung von 16, bei 300 nm im Quarzgefäß, führte primär zur cis-trans-Isomerisierung der α -Methyl-Styrolfunktion. Nach 30 Minuten Photolysedauer hatte sich zwischen dem Ausgangsmaterial 16 und dem cis-trans-Isomeren 17 ein photostationäres Gleichgewicht von etwa 25 : 75 eingestellt. Daneben wurden geringe Mengen des Naphthalinderivates 22 gefunden.

Längere Bestrahlungszeiten führten zum langsamen Umsatz des eingesetzten Materials, ohne daß dabei neue definierte Produkte gebildet wurden.

Schema 30



Die beiden Isomeren 16 und 17 konnten über eine Kieselgelsäule mit n-Hexan/Ether als Laufmittel getrennt werden. Mittels HPLC und "inversed-phase"-Säulen war keine Trennung möglich, da durch das Laufmittel Methanol/Wasser eine Umlagerung der beiden Isomeren verursacht wurde (siehe

dazu Abschnitt 1.4.2.2.).

Zum Beweis des Photostationären Gleichgewichtes bei der Isomerisierung wurde das abgetrennte cis-trans-Isomere 17 ebenfalls bei 300 nm in Aceton bestrahlt. Das ^1H -NMR-Spektrum des Bestrahlungsrohproduktes wies daraufhin die Signale von 16 auf.

Die (Z)-Form 17 unterscheidet sich im ^1H -NMR-Spektrum deutlich von der (E)-Form 16. Alle Signale sind gegenüber denen von 16 um etwa 0,15 ppm zu höherem Feld verschoben. Die Methylgruppe am "Methan"-Kohlenstoff sogar um 0,3 ppm (siehe Spektren 3.3. bzw. 3.4.).

Das bei der Photolyse ebenfalls entstehende Methanolabspaltungsprodukt 22 ließ sich durch HPLC über Normalphase gut reinigen. Es wurde als 1,3-Dimethyl-4-(1,2-dimethyl-1-propenyl)-naphthalin identifiziert. Das ^1H -NMR-Spektrum, das dem des Naphthalinderivates 21 sehr ähnlich ist (siehe Spektren 3.9. bzw. 3.8.), das Massenspektrum mit $M^+ = 224$, die C-H-Analyse, das IR-Spektrum sowie die chromatographischen Eigenschaften ließen vermuten, daß es sich bei der Verbindung 22 um ein zu 21 ähnliches Produkt mit der Summenformel $\text{C}_{17}\text{H}_{20}$ handelt.

Durch die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums in C_6D_6 konnte gezeigt werden, daß das verbreiterte Singulett bei $\delta = 2,0$ ppm aus zwei chemisch unterschiedlichen Methylgruppen besteht, die nur zufällig in CCl_4 die gleiche Verschiebung besitzen.

Durch Bromierung des käuflichen 1,3-Dimethylnaphthalins und Umsetzung der daraus gebildeten Grignardverbindung mit Isopropyl-Methyl-Keton, konnte, nach der Dehydratisierung des Alkohols, 1,3-Dimethyl-4-(1,2-dimethyl-1-propenyl)-naphthalin synthetisiert werden (siehe Teil 2.4.).

^1H -NMR- und IR-Spektrum waren mit denen von 22 identisch.

Um durch das Lösungsmittel verursachte Umlagerungen ausschließen zu können, wurde 16 vier Stunden ohne Belichtung unter Photolysebedingungen in Aceton gerührt. Es konnte jedoch keine Veränderung des eingesetzten Materials festgestellt werden.

1.4.1.5. Diskussion der Ergebnisse der Photolysen

a) Direkte Bestrahlungen

Die Produkte 18 und 21, die bei der direkten Photolyse von 10 in Methylenchlorid oder Methanol erhalten wurden, erwiesen sich bei genauerer Untersuchung als säurekatalysierte Umlagerungsprodukte. Ein möglicher Mechanismus für ihre Entstehung wird in Kapitel 1.4.2.3. erörtert.

Das negative Ergebnis der direkten Bestrahlungen von 10 und 16 in Hexan war überraschend.

Das Ausbleiben einer Di- π -Methan-Umlagerung kann folgendermaßen erklärt werden:

Auf Grund der Molekülstruktur von 10 bzw. 16 ist eine strahlungslose Desaktivierung des elektronisch angeregten Zustandes zum Grundzustand möglich, bevor eine Di- π -Methan-Umlagerung eintreten kann.

Hierbei bestehen zwei Möglichkeiten:

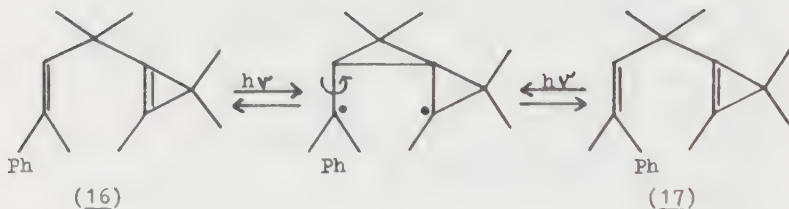
1. Das Molekül fällt schon aus dem Franck-Condon-Zustand wieder in den Grundzustand zurück, das heißt, es entsteht keine elektronische Wechselwirkung zwischen den beiden Doppelbindungen im angeregten Zustand.
2. Im angeregten Singulett-Zustand tritt eine π - π -Überbrückung ein. Die neu gebildete Bindung öffnet jedoch wieder, und es bildet sich das Ausgangsmaterial zurück.

Für eine Desaktivierung auf dem zweiten Weg sprechen folgende Punkte: Das UV-Spektrum von 10 besitzt bei $\lambda = 254$ nm ($\epsilon = 14600$) ein Absorptionsmaximum, das um 6 nm über dem entsprechenden Wert für 1,1-Diphenylbuten ($\lambda_{\max} = 248$ nm; $\epsilon = 14800$ ^{55b}) liegt. Da beide Verbindungen den β -alkylsubstituierten Diphenylethylenchromophor besitzen, kann das höherliegende Absorptionsmaximum von 10 gut mit der intramolekularen, elektronischen Wechselwirkung der beiden Doppelbindungen erklärt werden.

Ein weiterer Hinweis auf eine primär eingetretene π - π -Überbrückung könnte die wenig effiziente cis-trans-Isomerisierung von 16 sein, die bei der direkten Belichtung bei 300 nm beobachtet wird. Dabei entstünde folgende, zur

cis-trans-Isomerisierung fähige, diradikalische Zwischenstufe:

Schema 31



Bei β -Methylstyrol, das in der Struktur des Chromophors dem Material 16 ähnlich ist, konnten Nakagawa und Sigal ⁴⁸⁾ bei direkter Bestrahlung ebenfalls eine cis-trans-Isomerisierung feststellen. Bei einer abgeschätzten "intersystem crossing"-Quantenasubeute von 0,25-0,3 für dieses System kommen sie allerdings zu dem Schluß, daß die beobachtete cis-trans-Isomerisierung eine reine Triplet-Reaktion sein müsse. Für 16 und 10, bei dem letzteren kann allerdings wegen der vorliegenden Substitution eine Isomerisierung nicht nachgewiesen werden, ist deshalb ebenfalls mit einem ISC und anschließender cis-trans-Isomerisierung aus dem Triplet-Zustand zu rechnen.

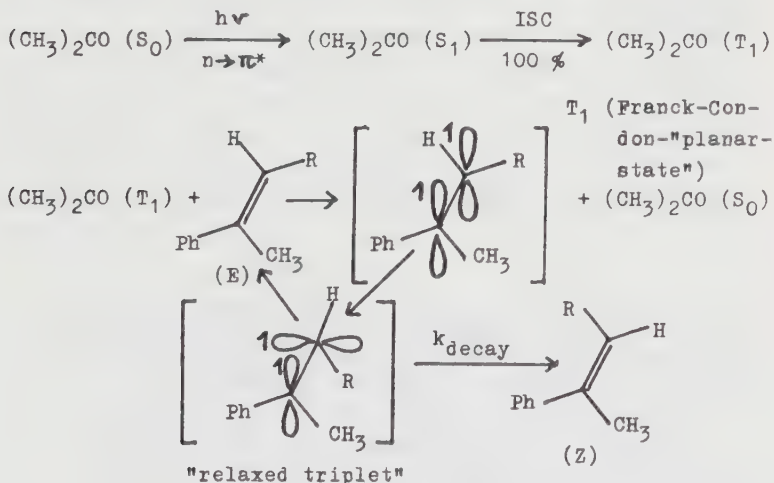
b) Sensibilisierte Bestrahlungen

Das Ausbleiben einer Di- π -Methan-Umlagerung aus dem Singulett-Zustand konnte seine Ursache eventuell in einer ungünstigen sterischen Anordnung der Doppelbindungen haben. Es mußte deshalb die Möglichkeit berücksichtigt werden, daß bei einer sensibilisierten Bestrahlung die übliche Rotation um die angeregte Doppelbindung (siehe dazu Teil 1.2.a) ebenfalls behindert ist und eine Di- π -Methan-Umlagerung eintreten kann.

Es wird jedoch ausschließlich eine schnelle cis-trans-Isomerisierung von 16 beobachtet, die zu einem photostationären Gleichgewicht führt, in dem 16 und 17 im Ver-

hältnis 1 : 3 vorliegen. Diese photochemische Reaktion sollte, in Analogie zu anderen cis-trans-Isomerisierungen, nach folgendem Schema ablaufen:

Schema 32

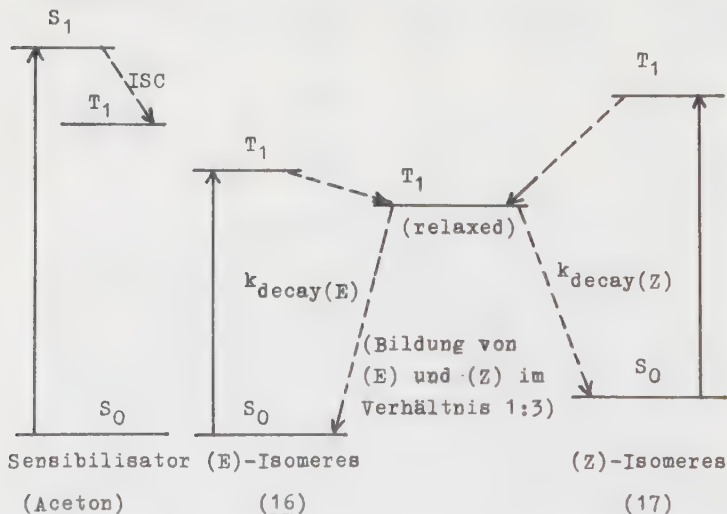


Die Triplett-Energie von 16 und 17 sollte im Bereich von etwa 250 kJ/Mol liegen, da bei ihnen ein ähnlicher Chromophor wie in cis-Stilben ($E_T = 247$ kJ/Mol) vorliegt. Für den Styrol-Chromophor gibt Evans einen entsprechenden Wert von 258 kJ/Mol an ⁴⁹).

Die Triplett-Energie des Acetons von 326 kJ/Mol sollte ausreichen beide Isomeren gleichermaßen anzuregen. Das beobachtete (E)-(Z)-Isomerenverhältnis von 1 : 3 im photostationären Zustand kann auf unterschiedliche Zerfallsgeschwindigkeiten des relaxierten Triplett zurückzuführen sein. Ein ähnliches Phänomen ist auch von der sensibilisierten Bestrahlung der Stilbene her bekannt ^{54,57}). Wird ein Sensibilisator verwendet, der in seiner Energie zwischen der höheren Triplett-Anregungsenergie des cis-, und der niedrigeren des trans-Isomeren liegt, so überwiegt im photostationären Zustand der Anteil des cis-Stilbens.

Da im vorliegenden Fall keine genauen Triplett-Energien für die Isomeren 16 und 17 bekannt sind, ist es möglich, daß die verwendeten Sensibilisatoren bevorzugt das (E)-Isomere 16 anregen. Auch damit wäre der hohe (Z)-Isomerenanteil im photostationären Zustand zu erklären.

Abbildung 3



Besonders während der Bestrahlungen in Aceton bilden sich in einer säurekatalysierten Reaktion aus 10 und 16 die Naphthalinderivate 21 und 22 (siehe dazu Teil 1.4.2.1. und 1.4.2.2.).

Wie ein Kontrollversuch ergeben hatte sind Aceton, bzw. Acetophenon in Hexan ohne Belichtung nicht in der Lage, die Umlagerung der Edukte katalysieren zu können. Es müssen sich also durch die Bestrahlung Säurespuren im Lösungsmittel gebildet haben.

Von Vaish und Mitarbeitern ⁵⁶⁾ wurde bei der Bestrahlung von Aceton in flüssiger Phase die Bildung von Radikalpaaren nachgewiesen. Durch Triplett-H-Abstraktion können sich dann leicht protische Produkte bilden, deren Acidität ausreicht, die Umlagerung von 10 und 16 auszu-

lösen.

Die Bestrahlungen mit Acetophenon als Sensibilisator ergaben weniger Methanolabspaltungsprodukt, vermutlich weil das Acetophenon in geringerer Konzentration als das Aceton vorlag.

Diese Nebenreaktionen sind normalerweise bei Bestrahlungen nicht von Bedeutung. Die später festgestellte große Empfindlichkeit der Substrate 10 und 16 gegenüber Säuren läßt jedoch wegen dieser Nebenreaktionen die Verwendung von Aceton und Acetophenon, als Sensibilisatoren für diese Verbindungen, ungeeignet erscheinen. Bei Einsatz von Benzophenon wären sicherlich noch geringere Mengen Naphthalinderivat entstanden.

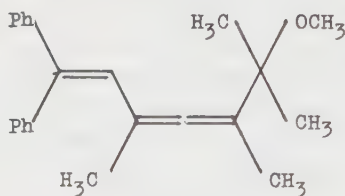
1.4.2. Säurekatalysierte Umlagerungen von 1-(1-Methoxy-1-methyl-3,3-diphenyl-2-propenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropan (10), (E)-1-(1-Methoxy-1-methyl-3-phenyl-2-butenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropan (16) und (Z)-1-(1-Methoxy-1-methyl-3-phenyl-2-butenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropan (17)

1.4.2.1. Säurekatalysierte Umlagerungen von 10

Die Empfindlichkeit des Ausgangsmaterials 10 gegen Umlagerungen wurde zum erstenmal deutlich, als es nicht gelang, leicht verunreinigtes 10 mittels HPLC über Kieselgelsäulen zu reinigen, die mit einer unpolaren Phase belegt waren. Bei diesen sogenannten "inversed phase"-Säulen wird meist ein Gemisch aus Methanol und Wasser als Laufmittel verwendet. Das Rohprodukt 10 war deshalb ebenfalls in diesem Laufmittel gelöst worden. Der Vergleich der ¹H-NMR-Spektren des abgetrennten Produktes und des verunreinigten Ausgangsmaterials zeigte, daß eine vollständige Umwandlung der eingesetzten Verbindung eingetreten war. Die neue Verbindung 18 war offensichtlich ein Strukturisomeres zu 10. Die Ursache dieser Umlagerung konnte auf das Lösungsmittel

Methanol zurückgeführt werden. 24 Stunden Aufenthalt der Verbindung 10 bei Raumtemperatur in einem Methanol/Wasser-Gemisch von 75 : 25 reichte aus, um die vollständige Umwandlung in 18 herbeizuführen. Auch dest. Methanol ohne Wasserzusatz bewirkt, je nach Reinheitsgrad des Methanols, eine teilweise bis vollständige Isomerisierung innerhalb weniger Stunden.

Abbildung 4



(18)

Um Vorstellungen über den Mechanismus der Umlagerung zu erhalten, wurde 10 auch in Tetradeuteromethanol gelöst. Das ^1H -NMR-Spektrum in Tetrachlorkohlenstoff, nach Entfernen des Methanols, wies kein Signal der Methoxygruppe mehr auf. Alle anderen Banden entsprachen denen von 18. Auch das Vorprodukt in der Synthese von 10, der strukturgleiche Alkohol 9 (siehe Teil 1.3.2.), lagerte sich in Methanol vollständig in 18 um. Das ^1H -NMR-Spektrum bewies den Austausch der OH- gegen die Methoxy-Gruppe.

Das neue Produkt 18 konnte säulenchromatographisch von nicht umgelagertem 10 getrennt und gereinigt werden. Im Reinzustand bei Raumtemperatur färbte sich 18 nach wenigen Stunden gelb. Im NMR-Spektrum wurde, neben anderen nicht identifizierten Produkten, das Naphthalinderivat 21 erkannt. Gelöst in Tetrachlorkohlenstoff konnte 18 bei -18°C einige Tage unverändert aufbewahrt werden.

Der neuen Verbindung 18 wurde die Struktur des 6-Methoxy-3,5,6-trimethyl-1,1-diphenyl-1,3,4-heptatrien auf folgende Weise zugeordnet:

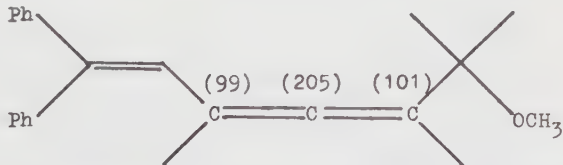
Das ^1H -NMR-Spektrum von 18 (siehe Spektrum 3.5.) unterscheidet sich von dem des Ausgangsmaterials 10 (vergleiche Spektrum 3.2.) hauptsächlich im Bereich der Methyl-

gruppen. Da die beiden Signale der Phenylgruppen bei 18 nur unterschiedlich groß geworden sind, und sich die Lage und Multiplizität des Signals des vinyllischen Protons nicht wesentlich geändert hat, kann angenommen werden, daß beide Moleküle den β -Alkyl-substituierten Diphenyl-ethylenteil besitzen.

Das 6-Protonen-Singulett bei $\delta = 1,1$ ppm im Spektrum von 10 ist bei 18 in zwei Singulett aufgetrennt. Dem Singulett der vinyllischen Cyclopropan-Methylgruppe bei $\delta = 1,9$ ppm von 10, kann bei 18 nur das bei $\delta = 1,55$ ppm entsprechen. Die Signale der Methoxy- sowie der restlichen Methylgruppe bei $\delta = 1,25$ ppm haben sich in ihrer Lage nicht verändert.

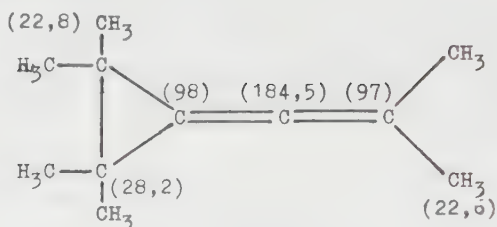
Diese Daten deuten auf eine Umlagerung von 10 im Bereich der Cyclopropanfunktion unter Erhaltung des Diphenylvinylteils hin. Das Massenspektrum mit $M^+ = 318$, die C-H-Analyse sowie das NMR-Integral bestätigen zusätzlich die Annahme, daß es sich bei der Verbindung 18 um ein Strukturisomeres von 10 mit der Summenformel $C_{23}H_{26}O$ handelt.

Abbildung 5



Das "off resonance"- ^{13}C -NMR-Spektrum von 18 (Standard TMS) weist bei 101 und 98,8 ppm zwei große, bei 205,3 ppm ein kleines Singulett auf. Diese Signale fehlen im Spektrum von 10. Die beiden großen Signale können den äußeren, das kleine dem mittleren Kohlenstoffatom im Allen-Teil zugeordnet werden. Da im Bereich von 0- 50 ppm bei 18 keine Singulett-Signale vorhanden sind, kann die Anwesenheit eines Cyclopropanringes ausgeschlossen werden. Ein vergleichbares ^{13}C -NMR-Spektrum von 2,2,3,3-Tetramethylisobutylencyclopropan stützt diese Interpretation⁵⁹⁾:

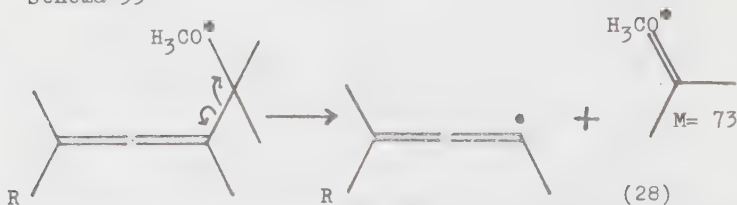
Abbildung 6



Die Allenstruktur wird auch durch die typische IR-Bande bei 1955 cm^{-1} bestätigt. Die $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungsbande des Cyclopropenringes bei 1845 cm^{-1} ist bei 18 nicht vorhanden.

Das Massenspektrum von 18 zeigt einen dominierenden Basis-Peak der relativen Masse 73. Das nächstgrößere Signal ist der $\text{M}^{\bullet}$ -Peak bei 318 mit der relativen Intensität von 9. Der Basis-Peak läßt sich dem besonders stabilen Oxonium-Ion 28 zuordnen, das durch α -Spaltung aus 18 entstehen kann:

Schema 33



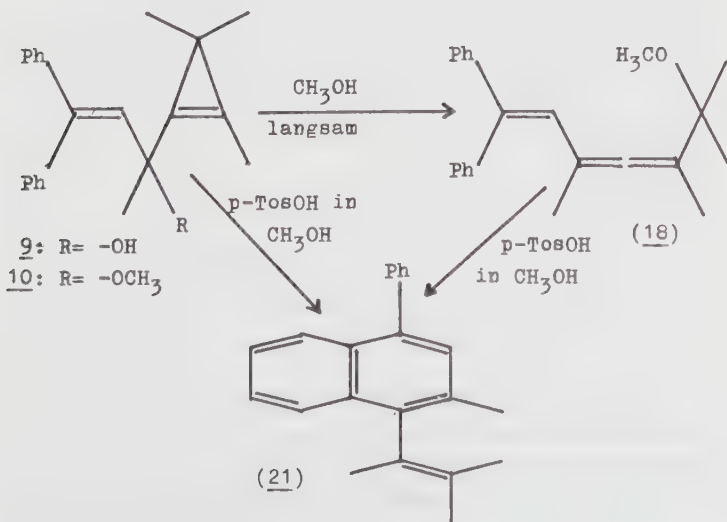
Das UV-Spektrum (in Cyclohexan) von 18 bestätigt eine konjugierte Dien-Struktur. Es weist eine Schulter bei $\lambda = 227\text{ nm}$ ($\epsilon = 15400$) und ein Maximum bei $\lambda = 292\text{ nm}$ ($\epsilon = 18500$) auf. Zum Vergleich: 1,1-Diphenyl-1,3-butadien zeigt in n-Hexan entsprechende Banden bei $\lambda = 234\text{ nm}$ ($\epsilon = 16000$) und $\lambda = 284\text{ nm}$ ($\epsilon = 23000$)^{55d}. Die zusätzliche Doppelbindung des Allen-Systems, die orthogonal zum Dien-Teil steht, übt mit diesem keine elektronischen Wechselwirkungen aus und beeinflusst somit das UV-Spektrum nicht⁶⁰. Die Wanderung, bzw. der Verlust der Methoxygruppe bei der

Verbindung 10 kann auf ionischem Wege eingetreten sein. Deshalb wurde die Wirkung von Protonen auf das Ausgangsmaterial 10 untersucht. Eine methanolische Lösung von 10 im NMR-Röhrchen wurde mit einigen Kristallen p-Toluolsulfonsäure versetzt und die Veränderung sofort spektroskopisch verfolgt. 10 hatte sich innerhalb von 5 Minuten vollständig in 21 (vergleiche Abschnitt 1.4.1.3.) umgewandelt. Ähnliches geschah bei der Behandlung des Alkohols 9 mit geringen Mengen p-Toluolsulfonsäure in Methanol. Nach 10 Minuten waren etwa gleiche Teile 18 und 21 vorhanden.

Die Annahme lag nahe, daß 18 eine Zwischenstufe auf dem Weg von 10 nach 21 ist. Deshalb wurde auch eine methanolische Lösung von gereinigtem 18 mit Spuren von p-Toluolsulfonsäure versetzt. Innerhalb von 30 Minuten lagerte sich 18 zu etwa 70 % in 21 um.

Im folgenden Schema sind die einzelnen Bedingungen und Wege für die säurekatalysierte Umlagerung von 10 kurz zusammengefaßt:

Schema 34



1.4.2.2. Säurekatalysierte Umlagerungen von 16 und 17

Die Umlagerung des Systems wurde zuerst beobachtet, als das Rohprodukt der sensibilisierten Bestrahlung von 16, das 1 : 3-cis-trans-Isomerengemisch aus 16 und 17, mit Hilfe der HPLC über "inversed phase"-Säulen getrennt werden sollte. Dabei trat der gleiche Effekt auf wie bei der Reinigung von 10 (vergleiche Abschnitt 1.4.2.1.). Die Verwendung von Methanol/Wasser als Laufmittel führte zur langsamen Umlagerung der Isomeren 16 und 17.

Es konnte durch die HPLC-Trennung ein reines Produkt erhalten werden, das, der eingesetzten Menge entsprechend, durch Umlagerung von 17 entstanden sein mußte. Eine zweite Fraktion enthielt geringe Mengen verschiedener Substanzen, die aus 16 und 17 durch Polymerisation oder auf Grund weiterer Isomerisierungen entstanden sein konnten. Von den auf die Säulen gegebenen Isomeren 16 und 17 wurde nichts mehr gefunden. Zur genaueren Untersuchung der Bedingungen und Produkte der Umlagerung wurde reines 16 in dest. Methanol gerührt. Innerhalb von 10 Minuten bildete sich nahezu quantitativ (nach $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum) das neue Umlagerungsprodukt 19, ein farbloses Öl, das sich in Reinsubstanz bei Raumtemperatur langsam in mehrere unbekannte Substanzen umsetzte.

Abbildung 7



Von diesen Folgeprodukten läßt sich 19 auf chromatographischem Wege nur unvollständig abtrennen. Die beste Darstellungsmethode für ein zu über 90 % reines Material 19 ist deshalb 10-minütiges Rühren von 16 bei 25 °C in Methanol. Danach muß das Methanol sofort abgetrennt und

und Tetrachlorkohlenstoff zugesetzt werden. Nach dem ^1H -NMR-Spektrum enthält das Rohprodukt kein Material 16 mehr und nur zu etwa 5 % weitere Umlagerungsprodukte.

Die Umlagerung von 16 konnte auch in Tetradeuteromethanol durchgeführt werden. Das NMR-Spektrum des Produktes wies keine Methoxygruppe auf. Da alle anderen Signale denen der Verbindung 19 entsprachen, mußte bei der Umlagerung von 16 in 19 ein Austausch von $-\text{OCH}_3$ gegen $-\text{OCD}_3$ stattgefunden haben.

Ein weiteres Experiment war die Untersuchung des katalytischen Einflusses von geringen Mengen p-Toluolsulfonsäure auf eine methanolische Lösung von 16 durch eine sofortige NMR-spektroskopische Beobachtung der Umlagerungsprodukte. Innerhalb von fünf Minuten hatte sich 19 gebildet, das sich dann langsam in andere nicht identifizierbare Verbindungen umwandelte. Nach einer Stunde war 19 vollständig umgesetzt.

Die neue Verbindung 19 konnte als (E)-7-Methoxy-4,6,7-trimethyl-2-phenyl-2,4,5-octatrien charakterisiert werden. Das ^1H -NMR-Spektrum von 19 (siehe 3.6.) weist folgende Veränderungen gegenüber dem von 16 (vergleiche 3.4.) auf: Die Signale der Methylgruppen des ehemaligen Cyclopropenteils sind alle um etwa 0,1 - 0,2 ppm verschoben und auf einen engeren Bereich zusammengedrückt. Die Signalformen haben sich dabei nicht geändert. Die Methoxygruppe, die bei 16 eine Verschiebung von $\delta = 3,15$ ppm hatte, liegt nun bei $\delta = 3,0$ ppm. Da die übrigen Signale, -die der α -Methyl-Styrolfunktion-, in Lage und Aufspaltung gleichgeblieben sind, muß auf eine Umlagerung allein im Bereich der Cyclopropenylfunktion geschlossen werden. Der Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums mit dem des Allen-Derivates 18, das aus 10 auf die gleiche Weise wie 19 aus 16 gewonnen wurde (vergleiche Teil 1.4.2.1.), zeigt keine auffallende Übereinstimmung. Es ist auch keine Aufspaltung des 6-Protonen-Singulets bei $\delta = 1,25$ ppm zu erkennen, die durch die Enantiotopie der Dimethyl-Methoxy-Gruppe in Bezug auf die Allen-Funktion bewirkt werden könnte. Erst das IR-Spektrum mit der für Allene typischen Bande

der asymmetrischen Streck-Schwingung bei 1945 cm^{-1} und ohne die $>\text{C}=\text{C}<$ -Schwingung des Cyclopropens bei 1845 cm^{-1} , sowie das UV-Spektrum, das mit $\lambda_{\text{max}} = 277\text{ nm}$ ($\epsilon = 32400$) gut mit dem des 1-Phenyl-1,3-butadiens ($\lambda_{\text{max}} = 282\text{ nm}$, $\epsilon = 31000$ ⁶¹) übereinstimmt, sichern die oben angegebene Struktur ab, nach der es sich bei 19 um ein konjugiertes Dien mit einer Allen-Funktion handelt.

Die gezielte Umlagerung des Photoisomerengemisches aus 16 und 17 in Methanol ergab neben 19 ein weiteres Produkt 20. Da die Mengenverhältnisse zwischen 16 und 17, sowie zwischen 19 und 20 vor bzw. nach der Umlagerung mit jeweils 1 : 3 gleich waren, muß angenommen werden, daß 20 ausschließlich aus 17 entstanden war. Auch diese Umlagerung lief in 10 Minuten in Methanol ab.

Abbildung 8



Die sofortige Auftrennung der Umlagerungsprodukte über eine Kieselgelsäule ergab das Produkt 20 als 1. Fraktion. 20 ist ein farbloses Öl, das bei Raumtemperatur auch in Hexanlösung nicht stabil ist. Ihm konnte die Struktur von (Z)-7-Methoxy-4,6,7-trimethyl-2-phenyl-2,4,5-octatrien zugeordnet werden.

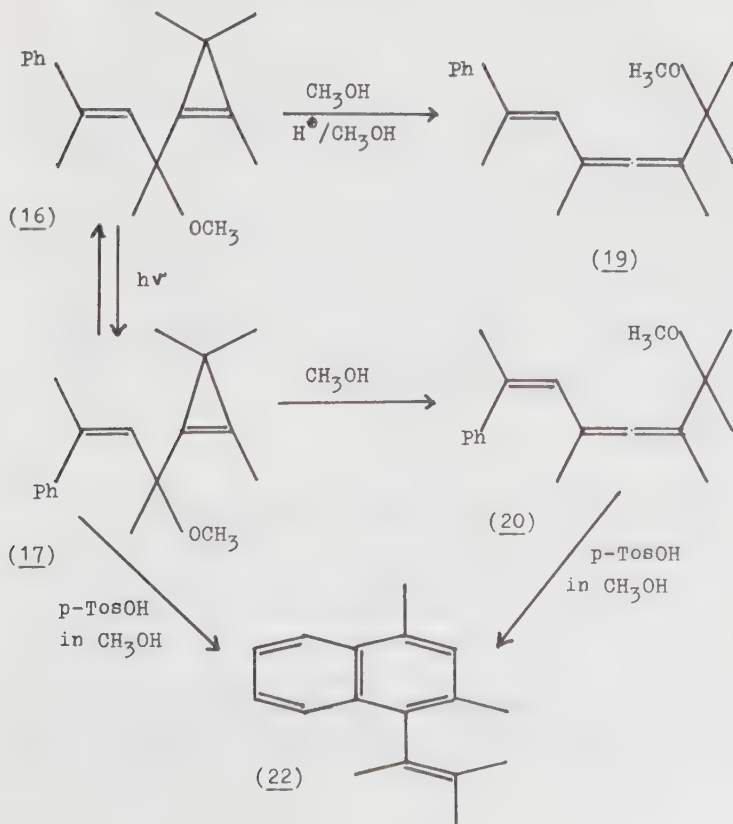
Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 20 (siehe 3.7.) ist dem des Allenderivates 18 (vergleiche Spektrum 3.5.) sehr ähnlich. Gegenüber diesem ist bei 20 im Bereich der Methylgruppen zusätzlich das Dublett der α -Methyl-Styrolfunktion vorhanden; dafür fehlt das Signal der zweiten Phenylgruppe. Die übrigen Signale zeigen die gleiche chemische Verschiebung und Multiplizität.

Die Zugabe von kleinen Mengen p-Toluolsulfonsäure zu einer Lösung eines 1:3-Isomerengemisches aus 16 und 17 in Tetradeuteromethanol ergab sofort das Naphthalinderivat

22 (siehe Schema 35; vergleiche auch Abschnitt 1.4.1.4.) neben kleinen Mengen von 19. Aus den Verhältnissen der Produkte zu den Ausgangsverbindungen und auf Grund der oben beschriebenen Tatsache, daß sich aus 16 unter diesen Bedingungen nur 19 bildet, geht hervor, daß 22 durch Umlagerung und Abspaltung von Methanol aus 17 bzw. 20 hervorgegangen ist.

Die Ergebnisse und Bedingungen der säurekatalysierten Umlagerungen von 16 und 17 sind in folgendem Schema zusammengefaßt:

Schema 35



1.4.2.3. Diskussion der Ergebnisse der säurekatalysierten Umlagerungen von 10, 16 und 17

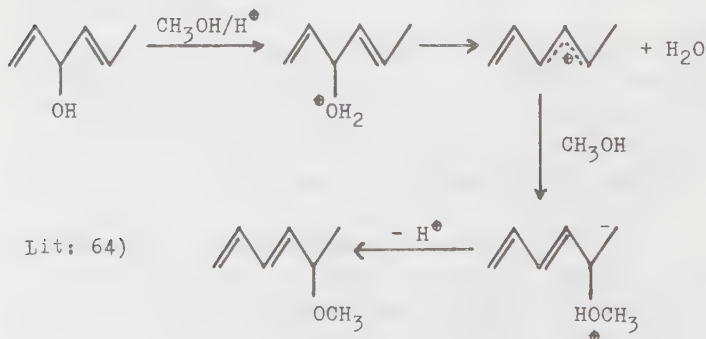
Die beiden Substanzen 10 und 16 haben als Strukturbestandteil eine doppelt allylsubstituierte Methoxy-Funktion gemeinsam. Verbindungen dieser Art sind sehr empfindlich gegen anionotrope Umlagerungen, die bei Hydroxy- oder Alkoxy-Substituenten auch Oxotropie genannt wird ⁶²⁾.

Schema 36



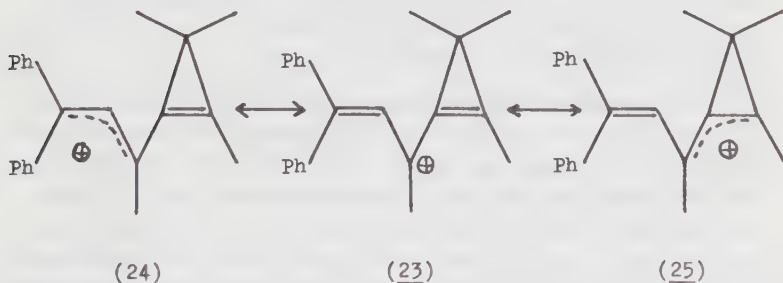
Diese Umlagerung, die an vielen Beispielen untersucht worden ist ⁶³⁾, besitzt normalerweise folgenden Mechanismus: Durch Protonierung des Sauerstoffatoms wird ein Oxonium-Ion gebildet. Ein neutrales Molekül (z.B. Methanol oder Wasser) kann daraufhin abgespalten werden. Es bleibt ein doppelt allylstabilisiertes Carbenium-Ion zurück, das sich schnell unter Addition in das konjugierte Isomere umlagert. (Dabei kann allerdings kein primäres Carbenium-Ion entstehen, weswegen die Umlagerung bei 3-Hydroxy-1,4-pentadien selbst nicht stattfindet. ⁶³⁾)

Schema 37



In unpolaren Lösungsmitteln wird für diese Umlagerung ein intramolekularer Mechanismus nicht ausgeschlossen ^{62a)}. In Bezug auf die Derivate 10 und 16 ist noch von Bedeutung, daß sich das neue Carbenium-Ion nach Möglichkeit eher am alkylsubstituierten Ende des Diens bildet, als am arylsubstituierten ^{62a)}. Für das Derivat 10 z.B. folgt daraus, daß das primäre Carbokation 23 eher mit der Struktur 25 als mit der Struktur 24 zu beschreiben ist (siehe Schema 38). Zusätzlich ist das Entstehen von 25 dadurch begünstigt, daß am Cyclopropenring neue Bindungsverhältnisse eintreten, die eine Erniedrigung der Ringspannung bewirken. Aus dem Cyclopropen mit einer Ringspannungsenergie von 226 kJ/Mol ¹⁹⁾ wird ein Methylencyclopropan mit einer Ringspannungsenergie von 172 kJ/Mol ⁶⁶⁾. Dieser Energiegewinn von 54 kJ/Mol sollte der Grenzstruktur 25 die größere Bedeutung geben.

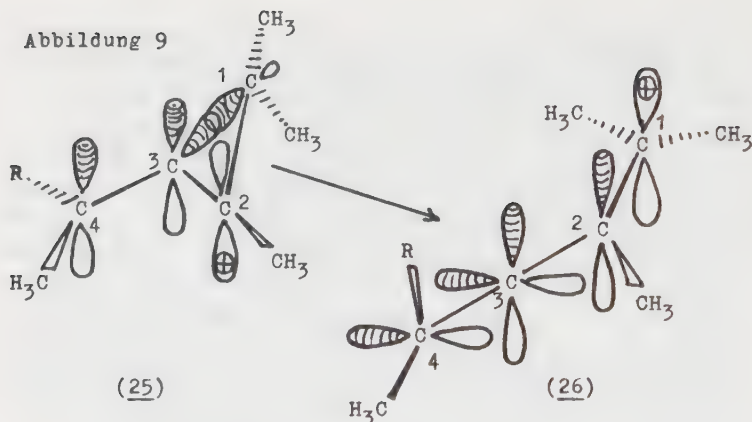
Schema 38



Es wurden jedoch keine Produkte gefunden, die aus einer Addition an das Carbenium-Ion 24 oder 25 resultierten. Dagegen konnte die Ringöffnung des Cyclopropenrings und Bildung eines neuen Carbenium-Ions festgestellt werden, an das anschließend Methanol addierte.

In einer Woodward-Hoffmann erlaubten disrotatorischen Reaktion kann das Carbenium-Ion 25 in das Allylkation 26 übergehen:

Abbildung 9



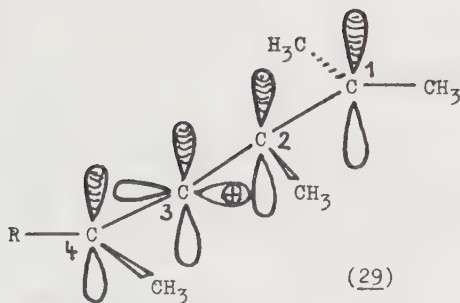
Die Einfachbindungen in Cyclopropenen sind mit $1,52 \text{ \AA}$ außergewöhnlich lang und somit sehr leicht zu brechen; dagegen ist die $>\text{C}=\text{C}<$ -Doppelbindung mit $1,29 \text{ \AA}$ im Vergleich zu acyclischen $>\text{C}=\text{C}<$ -Bindungen sehr kurz und fest¹⁹⁾. Die Ringöffnung des Cyclopropylcarbeniumions 25 zum isomeren Allyl-Carbokation 26 sollte somit wegen der großen Ringspannungsenergie sehr schnell ablaufen.

Bei der Ringöffnung kommt es zu einer Verdrehung des Molekülgerüsts in den Bindungen $\text{C}^1\text{-C}^2$ und $\text{C}^2\text{-C}^3$ um je 90° , sowie zu einer Linearisierung der $\text{C}^2\text{-C}^3\text{-C}^4$ -Kette. Die geminalen Methylgruppen an C^1 werden dadurch in die ehemalige Cyclopropenring-Ebene gedreht, und gleichzeitig bilden sich an C^1 und C^3 zwei neue p-Orbitale, die parallel zum p-Orbital in C^2 und senkrecht zu den alten p-Orbitalen in C^3 und C^4 stehen.

Auf diese Weise entsteht das Carbokation 26, dessen räumliche Anordnung identisch mit der Struktur der gefundenen Allene ist.

Eine Rotation der zum Allylsystem orthogonal stehenden Doppelbindung in 26 könnte noch zu dem isomeren Carbenium-Ion 28 führen. Dieses besitzt dann ein konjugiertes Butadiensystem und ein orthogonal stehendes unbesetztes p-Orbital:

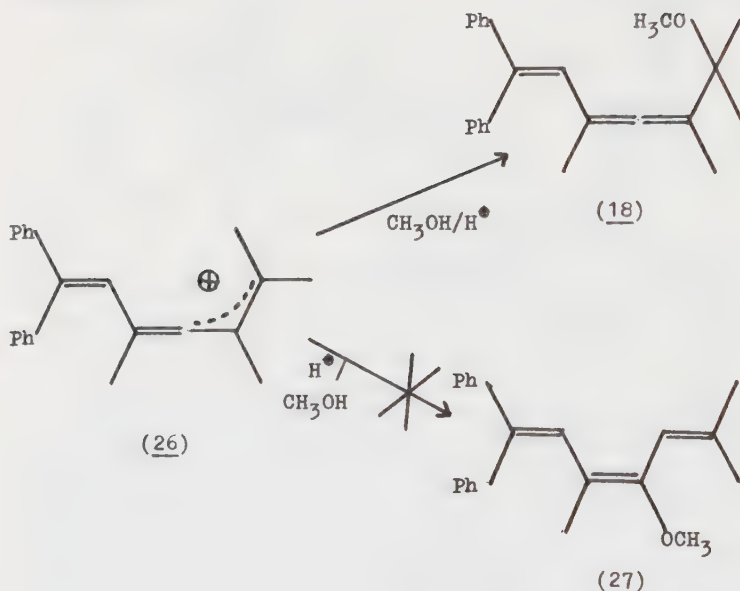
Abbildung 10



Die intermediäre Bildung dieses isomeren Carbokations, das als Vinylkation zu betrachten ist, muß ausgeschlossen werden, da Vinylkationen, wenn keine stabilisierenden Gruppen vorhanden sind, energiereicher sind, als sekundäre Carbenium-Ionen ^{67,68,69}). Man kann daher annehmen, daß das Kation in der in Abb. 9 angegebenen Geometrie vorliegt. Der nucleophile Angriff des Methanols sollte daher am elektrophilen Allylkation erfolgen, wobei das Allylkation sowohl an C¹ als auch an C³ angegriffen werden könnte. Eine Betrachtung auf der Basis der "Allgemeinen Störungstheorie" ergibt, daß im LUMO des Allylkations (Ψ_2) die Koeffizienten an C¹ und C³ wegen der unterschiedlichen Hybridisierung verschieden groß sein sollten. Vergleichbare Beispiele von Allylkationen mit elektronenziehenden Substituenten zeigen, daß die Koeffizienten im LUMO ungleich sein müssen und der an C¹ größer als derjenige an C³ ist ⁷²). Ein Orbital-kontrollierter nucleophiler Angriff erfolgt daher bevorzugt am terminalen C-Atom des Kations 26.

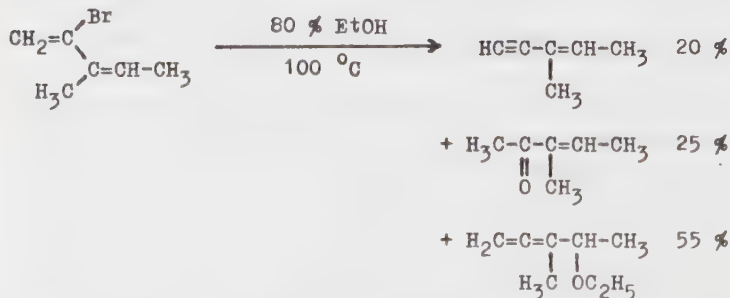
Es sollte sich also bei der Reaktion des Carbenium-Ions 26 mit Methanol das Allen 18, nicht jedoch das konjugierte Trien 27 bilden.

Schema 39



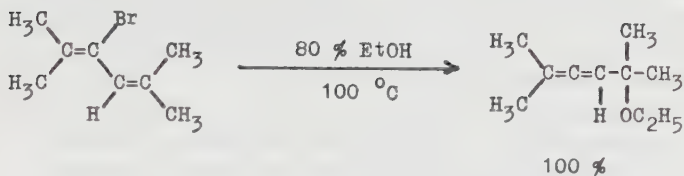
Solvolyseexperimente von Grob und Spaar ⁷¹⁾ mit 2-Brom-1,3-butadienen bestätigen diese Überlegungen:

Schema 40



3-Brom-2,5-dimethyl-2,4-hexadien ergibt sogar ausschließ-
lich als Solvolyseprodukt 2,5-Dimethyl-2-ethoxy-3,4-hexa-
dien:

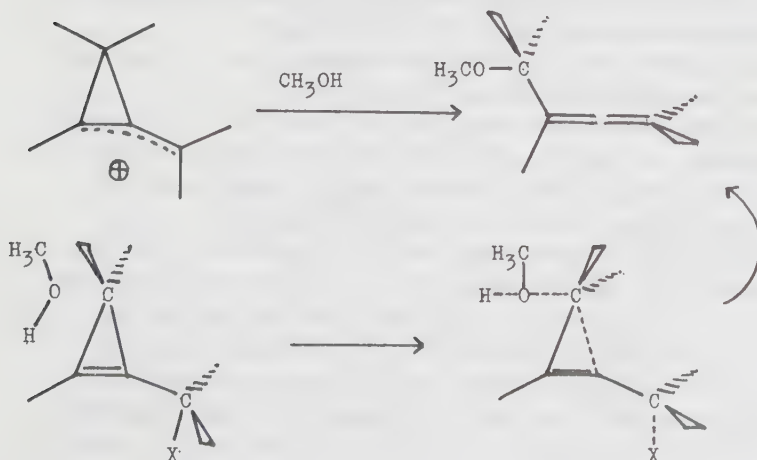
Schema 41



Ähnliche säurekatalysierte Umlagerungen an Cyclopropen-Derivaten sind schon von Closs und Böll beobachtet worden¹⁹⁾. Bei Ihnen fand sowohl an Trimethylcyclopropenyl-diphenylcarbinol, als auch an 2-(Trimethylcyclopropenyl)-2-propyl-p-nitrobenzoat in saurem Methanol eine Umlagerung zu Allen-Derivaten statt, bei der die Hydroxyl- gegen eine Methoxyl-Gruppe ausgetauscht wurde.

Closs diskutiert dazu zwei Mechanismen. Der erste führt über ein Cyclopropenyl-Carbinyl-Ion, das mit einem Methanolmolekül abreagiert, der zweite ist ein konzertierter Prozeß, bei dem eine Cyclopropen-Einfachbindung synchron mit dem nucleophilen Angriff eines Methanolmoleküls gelöst wird;

Schema 42



Für den zweiten (konzertierten) Prozeß spricht nach Meinung der Autoren der Verlust der hohen Ringspannung in Verbindung mit der vorhandenen günstigen Geometrie des Moleküls, die eine kontinuierliche Orbitalüberlappung während der Umlagerung gewährleistet.

Der konzertierte Mechanismus, der keine echten ionischen Zwischenstufen besitzt, könnte erklären, weshalb sich die Verbindungen 10 und 16 auch in destilliertem, nahezu säurefreiem Methanol umgelagert haben, und weshalb kein Trien 27 gebildet wurde.

Für einen ionischen Mechanismus spricht dagegen die Tatsache, daß bei den Bestrahlungen in Aceton und Methylenchlorid die Naphthalinderivate 21 bzw. 22 gebildet wurden (siehe Teil 1.4.1.1. bzw. 1.4.1.3.).

Die Bildung dieser Produkte setzt das Kation 26 als Zwischenstufe voraus, die, aus der Position C³ heraus, zu einer intramolekularen elektrophilen Substitution am Aromaten befähigt ist.

Diesen ionischen Mechanismus unterstützt die, im Experiment gefundene, erfolgreiche Umlagerung der Allenderivate 18 und 20 in die Naphthalinprodukte 21 und 22, die durch geringe Mengen p-Toluolsulfonsäure katalysiert wurde.

Auch die bei den Bestrahlungen der Acetonlösungen von 10 entstandenen geringen Säuremengen führten schon zu einer Bildung des Naphthalinderivates 21.

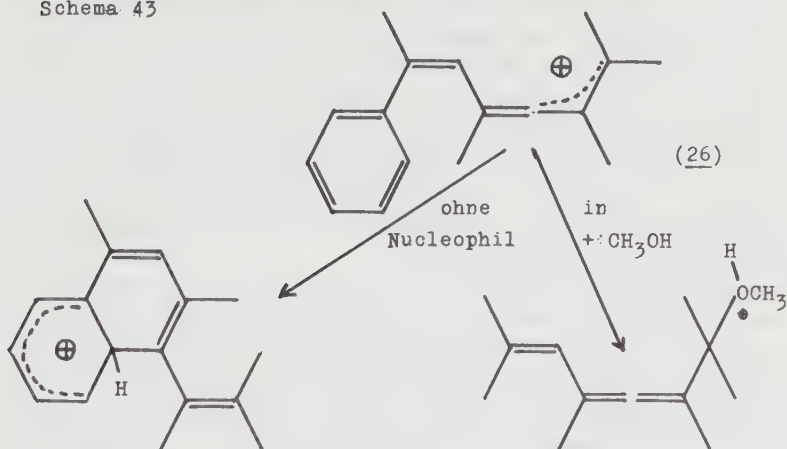
Das Carbokation 26 bildet sich demnach sehr leicht und kann dann auf zwei Arten abreagieren:

Bei Abwesenheit von Nucleophilen findet über das Kohlenstoffatom C³ eine intramolekulare elektrophile Substitution am benachbarten Aromaten statt; diese führt zur irreversiblen Bildung der Naphthalinprodukte.

In Gegenwart von Nucleophilen, z.B. Methanol, führt die nucleophile Addition an C¹ überwiegend zu den Allen-Derivaten. Diese Reaktionsmöglichkeit des Carbenium-Ions 26 in Gegenwart von Nucleophilen ist wahrscheinlich deshalb der intramolekularen elektrophilen Substitution überlegen, weil die positive Ladung des Ions 26 günstiger an C¹ lokalisiert ist, als an C³, was einer instabi-

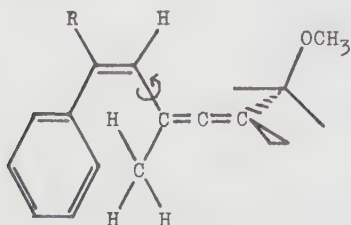
leren Vinylkation-Struktur entspräche. Die Addition des Nucleophils Methanol ist reversibel; deshalb kann bei höherer Säurekonzentration über das Carbenium-Ion 26 ausschließlich das Naphthalinderivat gebildet werden.

Schema 43

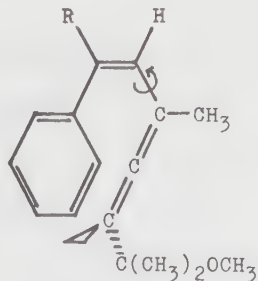


Die schnelle säurekatalysierte Umlagerung von 18 und 20 in 21 bzw. 22 setzt eine bestimmte Konfiguration der Allenverbindungen voraus. In beiden Fällen sind die Phenylgruppe und die Allenfunktion in cis-Stellung. Am Molekülmodell kann man leicht erkennen, daß von den beiden verbleibenden Möglichkeiten die s-cis Konformation energetisch günstiger ist als die s-trans Konformation:

Abbildung 11



sterisch ungünstig



sterisch günstig

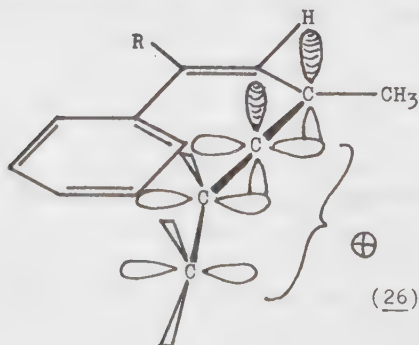
Aus dem UV-Spektrum von 18, das dem des 1,1-Diphenyl-1,3-butadiens entspricht ^{55d)}, kann eine nahezu planare Anordnung des konjugierten Dien-Systems abgeleitet werden. Die beiden Substituenten am terminalen C-Atom des Allens bilden eine Ebene, die senkrecht zur Ebene der Styroleinheit steht. Somit ist genügend Raum für die voluminösen Methylsubstituenten vorhanden.

Das Allen-Derivat 19 hingegen (vergleiche Schema 35) wird die s-trans Anordnung einnehmen, da die Phenylgruppe in (E)-Position zur Allenfunktion steht und zwischen den beiden Methylgruppen am Styrol- bzw. Allen-Teil die Behinderung nicht sehr groß ist; gegebenenfalls könnte eine schiefe Konformation auftreten.

Diese Annahmen über den sterischen Aufbau der Allenderivate werden durch den Vergleich der ¹H-NMR-Spektren unterstützt. Die Lage der Resonanzsignale von 18 und 20 ist nahezu identisch (vergleiche Spektren 3.5. bzw. 3.7.); das Spektrum von 19 dagegen (siehe 3.6.) weist keine Ähnlichkeit mit denen der beiden anderen auf, es zeigt auch keine Aufspaltung der beiden Methyl-Signale der Dimethyl-Methoxy-Gruppe.

Die Abspaltung von Methylat aus den beiden Allenen 18 und 20 führt zu einem Carbenium-Ion, dessen Geometrie sehr ähnlich der, der entsprechenden Allene sein muß.

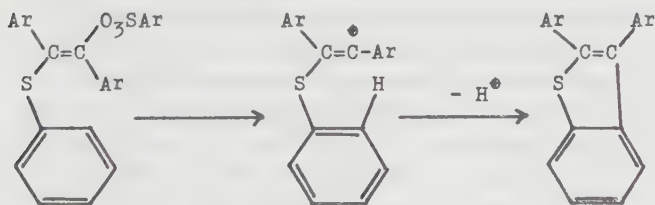
Abbildung 12



Wie die Abbildung 12 zeigt, tritt bei einer geringfügigen Rotation des Phenylrings eine Überlappung des aromatischen π -Systems mit dem p-Orbital des C³-Atoms ein. Die Struktur des Carbenium-Ions 26 begünstigt also - bei Abwesenheit von Nucleophilen, die bevorzugt an C¹ addieren (s.o.) - einen intramolekularen elektrophilen Angriff, der nach Abspaltung eines Protons, zum Naphthalinderivat führt.

Eine ähnliche Ringschlußreaktion von Vinyl-Carbeniumionen mit aromatischen π -Elektronen ist, auch schon von Capozzi beobachtet worden ⁷⁰⁾:

Schema 44



1.5. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die beiden Verbindungen 1-(1-Methoxy-1-methyl-3,3-diphenyl-2-propenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropan (10) und 1-(1-Methoxy-1-methyl-3-phenyl-2-butenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropan (16) sind der Molekülstruktur nach 1,4-Pentadiene und sollten somit bei direkter photochemischer Bestrahlung eine Di- π -Methan-Umlagerung eingehen. Die direkten Bestrahlungen bei verschiedenen Wellenlängen in verschiedenen Lösungsmitteln ergaben keine Di- π -Methan-Produkte.

Bei einigen Photolysen traten Produkte auf, die dann in nachfolgenden Experimenten näher untersucht wurden. Das Ausbleiben einer photochemischen Reaktion - als einzige Photoreaktion wurde eine cis-trans-Isomerisierung beobachtet - ist nicht zu erklären; ungünstige sterische Voraussetzungen im Molekül könnten eine Ursache für die effiziente strahlungslose Desaktivierung sein. Bei einem mit gewissen Einschränkungen vergleichbaren Di- π -Methan-System, das eine Cyclopropan-Einheit enthält, konnte von Zimmerman ¹²⁾ und Padwa ¹¹⁾ auch keine reguläre Di- π -Methan-Umlagerung beobachtet werden (siehe dazu Teil 1.1.). Photochemische Reaktionen, an denen der Cyclopropanring beteiligt ist, dürften bei Systemen mit der Struktur von 10 und 16 wahrscheinlich erst dann eintreten, wenn der für die Bestrahlung nötige Chromophor die Cyclopropan-doppelbindung einschließt.

Die bei den sensibilisierten Bestrahlungen von 10 und 16 eingetretene cis-trans-Isomerisierung der α, β -disubstituierten Styrol-Doppelbindung bestätigte einige grundlegende Regeln der Di- π -Methan-Umlagerung (siehe Teil 1.1.a.).

Die bei der Photoisomerisierung beobachteten Umlagerungsprodukte 18, 19 und 20 erwiesen sich, nach sorgfältiger Untersuchung, als Verbindungen, die durch Säurekatalyse aus den Edukten 10, 16 und 17 entstanden sind. Eine Bildung dieser Produkte durch Photoisomerisierung wurde

ausgeschlossen. Eine analoge säurekatalysierte Umlagerung eines Cyclopropenderivates wurde von Closs und Böll bereits erwähnt, die allerdings keine detaillierte Beschreibung ihrer Untersuchungen gaben ¹⁹⁾.

Die Struktur der isolierten Allen- und Naphthalin-Derivate wurde auf spektroskopischem Wege sichergestellt, die des Naphthalinderivates 22 zusätzlich durch Synthese bewiesen. Durch Untersuchung der Umlagerung von 10, 16 und 17 in Methanol und Methanol-d₄ wurde der Mechanismus der Umlagerung geklärt, wobei das intermediäre Auftreten von Carbenium-Ionen wahrscheinlich ist.

Da die beschriebene Umlagerung bevorzugt bei der Belichtung mit Aceton als Sensibilisator auftrat - bei der Verwendung von Acetophenon war das Ausmaß der Umlagerung geringer - liegt nahe anzunehmen, daß durch eine H-Abstraktion vom Triplett-Zustand des Sensibilisators protische Produkte in kleinen Mengen entstanden sind, deren Acidität ausreichte, die Umlagerung zu bewirken.

2. Experimenteller Teil

2.1. Geräte und Betriebsbedingungen

a) ^1H -Kernresonanz-Spektroskopie (^1H -NMR)

Die ^1H -NMR-Spektren wurden an einem 60 MHz-Gerät "Varian T-60" aufgenommen. Als innerer Standard diente Tetramethylsilan (TMS).

Für die Multiplizität der Signale wurden folgende Kurzbezeichnungen verwendet:

s	= Singulett
d	= Dublett
t	= Triplett
quart.	= Quadruplett
quint.	= Quintuplett
m	= Multiplett

b) ^{13}C -Kernresonanz-Spektroskopie (^{13}C -NMR)

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem Fourier-Gerät "WH-90" der Fa. Bruker bei 22,63 MHz aufgenommen. Als innerer Standard diente Tetramethylsilan (TMS).

Die Multiplizität der Signale auf Grund der C-H-Kopplung wurde unter "off resonance"-Bedingungen bestimmt. Es gelten die gleichen Kurzbezeichnungen wie bei den ^1H -NMR-Spektren.

c) Infrarot-Spektroskopie (IR)

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer "257"-Gittergerät aufgenommen. Für die Intensitäten der Banden wurden folgende Kurzbezeichnungen gewählt:

stark = s ; mittel = m ; schwach = w ;

d) Massenspektroskopie (MS)

Die Übersichtsspektren wurden mit einem Gerät "MAT CH-5" der Fa. Varian aufgenommen. Es sind die jeweils zehn höchsten Signale tabellarisch aufgeführt.

e) Ultraviolett-Spektroskopie (UV)

Die Spektren wurden mit einem "Cary 17"-Gerät der Fa. Varian in 1 cm Quarz-Küvetten aufgenommen.

Die Kurzbezeichnungen für die Form der Absorptionsbanden bedeuten:

max	= (rel.) Maximum
sh	= Schulter

f) Schmelzpunkte

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte an einer Schmelzpunktapparatur nach Dr. Tottoli der Firma Flawil.

Die Schmelzpunkte sind korrigiert.

g) Elementaranalysen (C-H-Analyse)

Die Elementaranalysen wurden vom Laboratorium I. Beetz in 6840 Kronach durchgeführt.

h) Photolysen

Alle Photolysen wurden in einem "Rayonet Photochemical Reactor RPR 100" der Fa. "The Southern New England Ultraviolet Company" ausgeführt. Dabei wurden die entsprechenden Lampensätze der gleichen Firma benutzt (RPR 2537 Å; RPR 3000 Å "sunlight-phosphor"; RPR 3500 Å "black-phosphor").

i) Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Die hochdruckflüssigkeitschromatographischen Trennungen und Analysen wurden an einem "ALC 100"-Gerät der Fa. "Waters Associates INC" durchgeführt.

Die genauen Betriebsbedingungen sowie die Art der benutzten Säulen sind an den entsprechenden Stellen im experimentellen Teil beschrieben.

2.2. Synthese von 1-(1-Methoxy-1-methyl-3,3-diphenyl- 2-propenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen (10)

2.2.1. Mesityloxidtosylhydrazon (1) ¹⁶⁾

Zu einer 40°C warmen Lösung von 50g (0,27 mol) p-Toluolsulfonsäurehydrazid ⁴⁰⁾ in 100 ml Methanol wurden tropfenweise 27 g (0,27 mol) Mesityloxid gegeben. Dabei durfte die Temperatur von 50°C nicht überschritten werden (exotherm !). Abhängig von der Qualität des Tosylhydrazids entstand eine klare Lösung manchmal erst während des Zutropfens von Mesityloxid. Gegen Ende der Zugabe färbte sich die Lösung gelblich, und es fiel eventuell schon Produkt aus. Nach 20 min weiterem Rühren wurden 25 ml Wasser zugegeben. Danach kam das Reaktionsgemisch zum Auskristallisieren über Nacht in den Kühlschrank. Das weiße, kristalline Produkt wurde abfiltriert, mit kaltem Methanol/Wasser (1:1) gewaschen, über Calciumchlorid und später über Phosphorpentoxid im Exsiccator getrocknet.

Ausbeute an 1 (M: 266,35): 57 g (79 %)

Schmp.: 121-4°C (aus MeOH)

Lit.¹⁶⁾: 105-10 °C

IR (KBr): 3200s, 3050w, 2960w, 1590m, 1460w, 1445w, 1400m, 1325s, 1295s, 1275s, 1155s, 1125s, 1090m, 1075s, 1040m, 1015w, 925m, 840w, 815s, 795w, 760w, 710s, 690s, 660m cm⁻¹

2.2.2. 1,3,3-Trimethylcyclopropen (2) ¹⁶⁾

Eine Suspension von 101,5 g (0,38 mol) Tosylhydrazon 1 in 210 ml tr. Diglyme (bei 100 Torr von Natrium dest.) wurde portionsweise aus einem Tropftrichter mit Rührer innerhalb von 60 min zu einer kräftig gerührten, im Ölbad auf 160 °C erhitzten, Suspension von 47 g (0,87 mol) Natriummethylat in 70 ml tr. Diglyme gegeben. Dabei war auf absolute Trockenheit aller Reagenzien und Gefäße, auf Dichtheit der Anschlüsse sowie auf Ausschluß von Luftfeuchtigkeit zu achten. Das entstehende gasförmige Produkt und gleichzeitig gebildete Methanol wurden über eine 10 cm Vigreux-Kolonne und eine

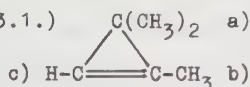
kurze Destillationsbrücke in eine mit Aceton/Trockeneis gekühlte Vorlage geleitet. Nach vollständiger Zugabe des Tosylhydrazons wurde die Apparatur 3 min mit Stickstoff gespült, um Reste des Produkts in die Vorlage zu treiben. Der Inhalt der Vorlage wurde mit 30 ml n-Heptan versetzt, geschüttelt, die Heptanphase abgetrennt, zweimal mit Eiswasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Es wurde etwas Hydrochinon zur Stabilisierung des Cyclopropens zugegeben und die Heptanlösung des Produktes vorsichtig über eine 20 cm "Helipack"-Kolonne destilliert. Zwischen 42 und 44 °C erhielt man 10 g einer farblosen Flüssigkeit.

Ausbeute an 2 (M: 82,15): 10 g (32 %)

Sdp.: 42-4 °C

Lit.¹⁶⁾: 42,5-3,5 °C

¹H-NMR (CCl₄): (siehe auch Spektrum 3.1.)



Zuord.	δ (ppm)	Peakform	Prot.	Kopplung
a)	1,1	d	6	$J_{a,c} = 0,7$ Hz
b)	2,0	d	3	$J_{b,c} = 0,9$ Hz
c)	6,6	m	1	$J_{a,c}; J_{b,c}$

Lit.⁷⁴⁾: $\delta_c = 6,70$; $J_{a,c} = 0,7$ Hz; $J_{b,c} = 1,1$ Hz

Lit.²⁴⁾: $\delta_a = 0,92$ (0,7 Hz); $\delta_b = 1,90$ (1,1 Hz); $\delta_c = 6,53$ ppm

IR (CCl₄): 3100w, 3080w, 2955s, 2920s, 2850s, 2710w, 1760m, 1435m, 1375w, 1360m, 1260w, 1190w, 1170w, 1115w, 1085w, 1020m, 965w, 935m, 880s cm⁻¹

Lit.¹⁹⁾: 1768 cm⁻¹ $\hat{=}$ >C=C<

Lit.²⁴⁾: 3070 cm⁻¹ $\hat{=}$ =C-H ; 1755 cm⁻¹ $\hat{=}$ >C=C<

2.2.3. 1-Lithium-2,3,3-trimethylcyclopropen (3) ⁴¹⁾

Zu einer etwa 0,5 M ätherischen Lösung von 6,1 mmol Methyl-lithium wurden unter Argon bei 0 °C 0,5 g (6,1 mmol) 1,3,3-Trimethylcyclopropen gegeben. Nach Entfernen des Eisbades wurde mindestens 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei muß-

te die Lösung farblos und klar bleiben. Dies wurde durch Arbeiten unter Argonatmosphäre und abs. wasserfreien Bedingungen erreicht. Danach konnte die Grignard-Umsetzung mit äquimolaren Mengen der Ketone vorgenommen werden.

Es wurde eine etwa 2 m ätherische Methyllithium-Lösung von Merck, oder selbst nach einer Vorschrift von Gilman und Morton ⁷⁵⁾ hergestellt, verwendet, deren genaue Konzentration durch Titration mit Äthylalkohol, gegen 1,10-Phenanthrolin als Indikator, bestimmt worden war (nach Watson und Eastham ⁷⁶⁾).

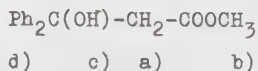
2.2.4. 3-Hydroxy-3,3-diphenyl-propionsäuremethylester (4)

Analog zu einer Vorschrift von Rupen und Busolt ⁷⁷⁾ wurden zu einer Lösung von 18,2 g (0,1 Mol) Benzophenon und 18,4 g (0,12 mol) Bromessigsäuremethylester in 90 ml tr. Benzol 8 g (0,122 mol) aktiviertes Zinkpulver ⁸⁰⁾ gegeben. Auf dem Wasserbad wurde dann auf etwa 90 °C erhitzt bis eine heftige Reaktion einsetzte, die sofort mit Hilfe eines Eisbades gedämpft werden mußte. Nach 45 min Kochen unter Rückfluß und anschließendem Abkühlen wurde mit verdünnter eisgekühlter Schwefelsäure zersetzt, die Benzolschicht abgetrennt, nochmals mit verd. Schwefelsäure durchgeschüttelt, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Benzol im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Es blieb ein weißer Feststoff zurück. Das Rohprodukt konnte aus wäßrigem Ethanol umkristallisiert werden, was aber für den nachfolgenden Reaktionsschritt nicht unbedingt nötig war.

Ausbeute an 4 (M: 254,29): 23,0 g (90 %)

Schmp.: 106 °C

¹H-NMR (CCl₄):



Zuord.	δ (ppm)	Peakform	Prot.
a)	3,1	s	2
b)	3,5	s	3
c)	4,7	s	1
d)	6,9-7,4	m	10

2.2.5.. 3-Phenyl-zimtsäuremethylester (5)

In Abwandlung der Vorschrift von Heilmann und Glénat ⁴²⁾ wurden 23 g (0,09 mol) β -Hydroxyester 4 mit 32,5 ml (54 g, 0,45 mol) Thionylchlorid in 100 ml tr. Benzol solange auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt, bis die HCl- und SO₂-Entwicklung beendet war (ca. 1 h). Das Benzol und das überschüssige Thionylchlorid wurden im Wasserstrahlvakuum abdestilliert, der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert. Man erhielt ein gelbes Öl. Spuren von Benzophenon führten zu grünen und blauen Verfärbungen.

Ausbeute an 5 (M: 236,27): 18,8 g (88 %)

Sdp.: 130-5 °C (0,005 Torr)

n_D^{25} : 1,605

¹H-NMR (CCl₄):

Ph₂C=CH-COOCH₃

c) b) a)

Zuord.	δ (ppm)	Peakform	Prot.
a)	3,4	s	3
b)	6,1	s	1
c)	7,0-7,2	br. s	10

IR (Film): 3070w, 3050m, 3020m, 2940m, 2830w, 1950w, 1980w, 1800w, 1715s, 1695s, 1650m, 1610s, 1595m, 1570m, 1485m, 1440s, 1430m, 1360m, 1315s, 1260s, 1190s, 1160s, 1075w, 1030m, 1015m, 1000w, 970w, 940w, 920w, 875m, 770s, 725m, 695s cm⁻¹

2.2.6. 3-Phenyl-zimtsäure (6)

20,9 g (0,88 mol) 3-Phenyl-zimtsäuremethylester 5 wurden 4 h unter Rückfluß in 5 %iger ethanolischer KOH gekocht. Die Hauptmenge des Ethanols wurde dann im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit 4 n Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach zweimaligem Umkristallisieren des festen gelblichen Rückstandes erhielt man 21,1 g fast weiße Kristalle.

Ausbeute an 6 (M: 224,26): 21,1 g (94 %)

Schmp.: 161 °C

Lit.⁷⁷⁾: 162 °C

¹H-NMR (CDCl₃):

Ph₂C=CH-COOH

b) a) c)

Zuord.	δ (ppm)	Peakform	Prot.
a)	6,2	s	1
b)	7,1-7,3	br. s	10
c)	9,65	br. s	1

2.2.7. 1,1-Diphenyl-1-buten-3-on (8) ⁴³⁾

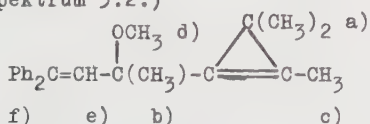
Eine Lösung von 17,4 g (0,078 mol) der getrockneten Säure 6 in 50 ml Tetrahydrofuran wurde mit einer etwa 2 m wäßrigen Lithiumhydroxid-Lösung bis zum Umschlag von Phenolphthalein titriert. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und das Lithiumsalz getrocknet. Eine Zwischenwägung ergab 18,4 g (0,08 mol) Salz. Die Aufschlammung des Salzes in 150 ml abs. THF wurde bei kräftigem Rühren und unter Schutzgasatmosphäre (Argon) tropfenweise mit 86 ml 0,93 m ätherischer Methylithium-Lösung (0,08 mol) versetzt. Die nun rötlich gefärbte Lösung wurde noch 30 min unter Rückfluß gekocht, abgekühlt und mit Eis und wäßriger Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Nach dem Ausäthern der wäßrigen Phase und Trocknen der org. Phase über Natriumsulfat konnten 14,6 g eines gelben Öles erhalten werden, das nach dem ¹H-NMR-Spektrum neben dem gewünschten Produkt noch 3-Methyl-1,1-diphenyl-1-buten-3-ol enthielt. Das Rohprodukt wurde in zwei Teilen mit Hilfe einer Kieselgelsäule gereinigt. (Quarzsäule; 40 x 4 cm SiO₂ < 0,063 mm, gemischt mit 2 % Fluoreszenzindikator F₂₅₄; Laufmittel: n-Hexan/Äther/Isopropanol wie 90/9,5/0,5; Beobachtung der Fraktionen mit UV-Lampe von 254 nm). In den ersten Fraktionen waren 11,13 g (0,05 Mol) des Produktes als gelbes Öl enthalten. Die zweiten Fraktionen bestanden aus dem in einer Nebenreaktion gebildeten Alkohol.

Temperatur ist das Material 10 auch im Reinzustand lange Zeit stabil. Der Versuch das Rohprodukt 10 durch Kugelrohrdestillation zu reinigen schlug fehl. Bei 70 °C und 0,001 Torr konnte nur ein stark gelb gefärbtes Öl erhalten werden, das im ¹H-NMR noch deutliche Verunreinigungen zeigte.

Ausbeute an 10 (M: 318,46): 1,35 g (65 %)

Sdp.: ~70 °C bei 0,001 torr

¹H-NMR (CCl₄): (siehe auch Spektrum 3.2.)



Zuord.	δ (ppm)	Peakform	Prot.
a)	1,1	s	6
b)	1,25	s	3
c)	1,93	s	3
d)	3,0	s	3
e)	6,05	s	1
f)	7,1+7,2	s + s	10

IR (Film): 3080m, 3050s, 3020s, 2970s, 2950s, 2930s, 2910s, 2850s, 2820m, 2710w, 1945w, 1840m, 1680w, 1595m, 1575m, 1490s, 1440s, 1360s, 1275m, 1250m, 1220m, 1175s, 1140m, 1090s, 1070s, 1030s, 1000w, 950w, 920w, 880m, 760s, 730m, 695s cm⁻¹

Zuordnung: 1845 cm⁻¹ ≙ >C=C< -Cyclopropen

Massenspektrum (10 größte Signale):

271, 286, 105, 31, 77, 318 (M⁺), 32, 91, 182, 241,

Elementaranalyse:

	ber.	gef.
% C	86,75	86,68
% H	8,23	8,11

Ausbeute an 8 (M: 222,29): 11,13 g (64 %)

Schmp.: gelbliches Öl bei 25 °C

Lit.⁷⁸⁾: 33 °C

¹H-NMR (CCl₄):

Ph₂C=CH-CO-CH₃

c) b) a)

Zuord.	δ (ppm)	Peakform	Prot.
a)	1,7	s	3
b)	6,3	s	1
c)	7,0-7,3	br. s	10

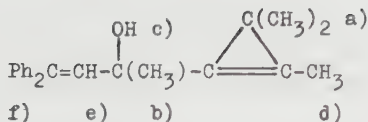
IR (CCl₄): 3090w, 3070w, 3030w, 1695m, 1665s, 1610m, 1595m, 1575m,
1495m, 1450s, 1260s, 1235m, 1180m, 1155m, 1080w, 1030w,
705s, 695s cm⁻¹

2.2.8. 1-(1-Hydroxy-1-methyl-3,3-diphenyl-2-propenyl)- 2,3,3-trimethylcyclopropen (9)

Zu der nach der Vorschrift 2.2.3. hergestellten etwa 0,5 m ätherischen 1-Lithium-2,3,3-trimethylcyclopropen-Lösung (Gehalt 6,1 mmol) wurde bei 0 °C unter Rühren in Argonatmosphäre eine Lösung von 1,36 g (6,1 mmol) Keton 8 in 10 ml abs. Äther zugetropft. Danach wurde die Lösung noch 2 h unter Rückfluß erhitzt, schließlich abgekühlt und mit Eis und wäßrigem Ammoniumchlorid hydrolisiert. Nach dem Trocknen der abgetrennten org. Phase über Natriumsulfat, Filtrieren und Entfernen des Äthers im Vakuum blieben 1,78 g des gelbbraun gefärbten flüssigen Alkohols 9 zurück. Dem ¹H-NMR-Spektrum nach war das Rohprodukt kaum verunreinigt, deshalb konnte es ohne Aufarbeitung für den nächsten Syntheseschritt direkt weiterverwendet werden. Der Alkohol 9 ließ sich chromatographisch über Kieselgel reinigen (Quarzsäule; 30 x 4 cm SiO₂ < 0,063 mm, gemischt mit 2 % Fluoreszenzindikator F₂₅₄; Laufmittel: n-Hexan/Äther wie 90/10; Beobachtung der Fraktionen mit UV-Lampe von 254 nm). Man erhielt dann den Alkohol 9 als farbloses Öl.

Ausbeute an 9 (M: 304,43): 1,78 g (96 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):



Zuord.	δ (ppm)	Peakform	Prot.
a)	1,1	s	6
b)	1,35	s	3
c)	1,45	s	1
d)	1,9	s	3
e)	6,03	s	1
f)	7,0+7,1	s + s	10

2.2.9. 1-(1-Methoxy-1-methyl-3,3-diphenyl-2-propenyl)- 2,3,3-trimethylcyclopropen (10)

Zur Methoxylierung des Alkohols 9 wurde die Vorschrift von Hurd und Saunders ⁴⁴⁾ leicht abgewandelt. 2 g (6,57 mmol) des Alkohols 9 wurden unter Argonatmosphäre in 20 ml abs. n-Pentan gelöst. Dazu kamen dann etwa 0,5 g (Überschuß) noch feuchtes Natriumhydrid, das frisch mit n-Pentan aus einer 80 %igen Suspension herausgewaschen werden war. Nach 24 h Rühren und Erhitzen zum Rückfluß wurde der Reaktionskolben ohne Kühler auf dem Ölbad erwärmt und gleichzeitig mit Argon gespült bis alles Lösungsmittel verdampft war. Der fast trockene Rückstand wurde mit 10 ml Methyljodid versetzt, gerührt und 24h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen, Filtrieren und Auswaschen der Suspension mit n-Pentan wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft. Es blieben 1,85 g eines dunkelbraunen Öles zurück, das säulenchromatographisch fraktioniert wurde (Quarzsäule; 30 x 4 cm $\text{SiO}_2 < 0,063$ mm, vermischt mit 2 % Fluoreszenzindikator F_{254} ; Laufmittel: n-Hexan/Äther wie 95/5; Beobachtung der Fraktionen mit UV-Licht von 254 nm). Man erhielt 1,35 g eines leicht gelblichen, klaren Öles, das auch nach längerem Stehen bei -18°C nicht kristallin wurde. Bei dieser

UV-Spektrum ($6,28 \times 10^{-5}$ m Lösung in Cyclohexan):

$$\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}, \epsilon = 14600 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{sh}} = 237 \text{ nm}, \epsilon = 14300 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\epsilon_{300} = 480 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

^{13}C -NMR (CDCl_3) (off resonance, Standard TMS):

Signallage (ppm)	Zuordnung
8,81	=C- <u>CH</u> ₃
21,68	>C(<u>CH</u> ₃) ₂
25,66	>C(<u>CH</u> ₃) ₂
25,77	>C(<u>CH</u> ₃)OCH ₃
51,62	-O <u>CH</u> ₃
77,88	>C(<u>CH</u> ₃)OCH ₃
122-144 13 Signale	olefinische C

2.3. Synthese von (E)-1-(1-Methoxy-1-methyl-3-phenyl-2-butenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen (16)

2.3.1. 3-Methyl-zimtsäureäthylester (11)

Analog zu der Vorschrift von Rupen und Busolt ⁷⁷⁾ wurde in einem 0,5 l Rundkolben mit Rührer und Rückflußkühler das Reaktionsgemisch aus 24 g (0,2 mol) Acetophenon, 37 g $\hat{=}$ 25 ml (0,22 mol) Bromessigsäureäthylester, 14,4 g (0,22 mol) aktiviertem Zinkstaub ⁸⁰⁾ und 150 ml tr. Benzol auf dem Wasserbad vorsichtig zum Sieden erhitzt. Die sofort einsetzende heftige Reaktion mußte mit einem Eisbad gedämpft werden. Es wurde weiter unter Rückfluß gekocht, bis fast alles Zink aufgelöst war (ca. 1-2 h). Nach dem Abkühlen wurde mit 100 ml 20 %iger Schwefelsäure hydrolysiert. Die org. Phase wurde abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte neben dem erwünschten 3-Hydroxy-3-phenyl-buttersäureäthylester noch größere Mengen nicht umgesetztes Acetophenon.

Das Rohprodukt wurde zur Dehydratisierung in 150 ml tr. Ben-

zol gelöst und 30 min mit 12 ml Phosphoroxidtrichlorid Rückfluß gekocht. Nach dem Zersetzen des restlichen POCl_3 mit Wasser, Abtrennen, Trocknen und Eindampfen der org. Phase blieb eine gelbe Flüssigkeit zurück. Die Vakuumdestillation ergab 29,9 g eines farblosen Öles. Es war nur die (E)-Form des 3-Methyl-zimtsäureesters entstanden; wurde die Dehydratisierung des Hydroxyesters jedoch mit Thionylchlorid durchgeführt, so bildete sich ein Gemisch aus den (E)- und (Z)-Isomeren des 3-Methyl-zimtsäureesters 11.

Ausbeute an 11 (M: 190,24): 29,9 g (78 %)

Sdp.: 117-21 °C bei 4 Torr

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): (E)- $\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}-\text{COOCH}_2-\text{CH}_3$
 e) b) d) c) a)

Zuord.	δ (ppm)	Peakform	Prot.	Kopplung
a)	1,26	t	3	$J_{a,c}=7,2$ Hz
b)	2,5	d	3	$J_{b,d}=1,3$ Hz
c)	4,1	quart.	2	$J_{a,c}=7,2$ Hz
d)	6,0	quart.	1	$J_{b,d}=1,3$ Hz
e)	7,1-7,4	m	5	-

2.3.2. (E)-3-Methyl-zimtsäure (12)

Entsprechend der Vorschrift 2.2.6. wurden 26,3 g (0,12 mol) Ester 11 mit 100 ml (0,18 mol) 5 %iger äthanolischer Kalilauge verseift. Die Rohsäure wurde aus Methanol umkristallisiert. Man erhielt 17,1 g weiße, kristalline Säure 12.

Ausbeute an 12 (M: 162,19): 17,1 g (88 %)

Schmp.: 98 °C

Lit.⁷⁹⁾: 95 °C; Lit.⁷⁷⁾: 98-9 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): (E)- $\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$
 c) a) b) d)

Zuord.	δ (ppm)	Peakform	Prot.	Kopplung
a)	2,55	d	3	$J_{a,b} = 1,2 \text{ Hz}$
b)	6,1	quart.	1	$J_{a,b} = 1,2 \text{ Hz}$
c)	7,2-7,5	br. s	5	-
d)	11,7	s	1	-

2.3.3. (E)-2-Phenyl-2-penten-4-on (14)

Das Keton 14 wurde entsprechend der Vorschrift 2.2.7. dargestellt. 10,6 g (0,054 mol) des absolut trockenen Lithiumsalzes der Säure 12 wurden in abs. Tetrahydrofuran gelöst und langsam unter Argonatmosphäre mit der äquimolaren Menge Ätherischer Methyllithium-Lösung versetzt. Das braune ölige Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Quarzsäule; 30 x 4 cm $\text{SiO}_2 < 0,063 \text{ mm}$, vermischt mit 2 % Fluoreszenzindikator F_{254} ; Laufmittel: n-Hexan/Äther/Isopropanol wie 95/4,5/0,5; Beobachtung der Fraktionen mit UV-Licht von 254 nm). Es wurden aus der Hauptfraktion nach Entfernen des Laufmittels 2,44 g einer hellgelben Flüssigkeit gewonnen, die nach längerem Stehen auskristallisierte.

Ausbeute an 14 (M: 160,22): 2,44 g (28 %)

Schmp.: 33-4 °C

Lit.⁸¹⁾: 37,5-38,5 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_3):

(E)- $\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3^{\#}$

d) b) c) a)

Zuord.	δ (ppm)	Peakform	Prot.	Kopplung
a)	2,13	s	3	-
b)	2,4	d	3	$J_{b,c} = 1,2 \text{ Hz}$
c)	6,3	quart.	1	$J_{b,c} = 1,2 \text{ Hz}$
d)	7,1-7,4	m	5	-

IR (CCl_4): 3070w, 3030w, 2960w, 1685s, 1605s, 1575m, 1500w, 1450m, 1380w, 1360m, 1270w, 1185s, 1030w, 1015w, 965m, 860w, 700m, 650w cm^{-1}

2.3.4. (E)-1-(1-Hydroxy-1-methyl-3-phenyl-2-butenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen (15)

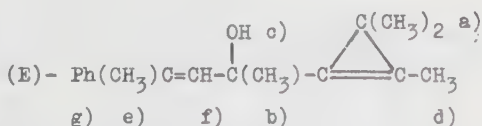
Es wurde analog zur Vorschrift 2.2.8. verfahren. Das 1-Lithium-2,3,3-trimethylcyclopropen ließ sich dabei aus n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan und Cyclopropen 2 ebenso leicht wie bei Verwendung von Methyllithium-Lösung herstellen. Die genaue Gehaltsbestimmung der n-Butyllithium-Lösung wurde nach der Vorschrift von Watson und Eastham ⁷⁶⁾ durchgeführt.

Zu einer etwa 0,5 m Lösung von 11 mmol 1-Lithium-2,3,3-trimethylcyclopropen in n-Hexan/Äther wurden 1,77 g (11 mmol) des Ketons 14 (in 10 ml abs. Äther gelöst) bei 0 °C zuge- tropft. Die weitere Durchführung verlief wie in 2.2.8.. Als Rohprodukt erhielt man 2,76 g eines rötlich-braunen Öles, dessen ¹H-NMR-Spektrum kaum Verunreinigungen aufwies, und das deshalb direkt weiterverarbeitet werden konnte.

Eine Reinigung des Rohproduktes über Kieselgel mit n-Hexan/Äther (wie 90/10) als Laufmittel war möglich.

Rohausbeute an 15 (M: 242,36): 2,76 g

¹H-NMR (CCl_4):



Zuord.	δ (ppm)	Peakform	Prot.	Kopplung
a)	1,13	s	6	-
b)	1,55	s	3	-
c)	1,85	br. s	1	-
d)	1,95	s	3	-
e)	2,16	d	3	$J_{e,f} = 1,2 \text{ Hz}$
f)	5,8	quart.	1	$J_{e,f} = 1,2 \text{ Hz}$
g)	7,15	br. s	5	-

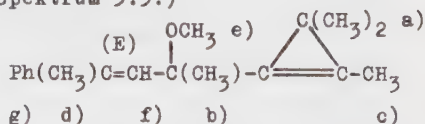
2.3.5. (E)-1-(1-Methoxy-1-methyl-3-phenyl-2-butenyl)-
2,3,3-trimethylcyclopropen (16)

Die Darstellung verlief ähnlich wie in 2.2.9.. Zu 0,89 g (3,67 mmol) des Alkohols 15 in Pentan wurde ein Überschuß Natriumhydrid gegeben. Nach 24 h Kochen unter Rückfluß wurde das Pentan abgezogen, ein Überschuß Methyljodid zum festen Rückstand gegeben und nochmals 24 h unter Rückfluß gekocht. Nach der weiteren Aufbereitung erhielt man 1 g einer dunkelbraunen Flüssigkeit als Rohprodukt. Es konnte säulenchromatographisch gereinigt werden (Quarzsäule; 30 x 4 cm SiO₂ < 0,063 mm vermischt mit 2 % Fluoreszenzindikator F₂₅₄; Laufmittel: n-Hexan/Äther wie 97,5/2,5). Durch Beobachtung mit UV-Licht von 254 nm konnte das Produkt als erste Fraktion abgetrennt werden. Sie enthielt 720 mg des fast farblosen Cyclopropenderivates 16, das als dünnflüssiges Öl vorlag.

Ausbeute an 16 (M: 256,39): 0,72 g (76 %, auf 14 bezogen)

Sdp.: 50 °C

¹H-NMR (CCl₄): (siehe auch Spektrum 3.3.)



Zuord.	δ (ppm)	Peakform	Prot.	Kopplung
a)	1,15	s	6	-
b)	1,5	s	3	-
c)	2,0	s	3	-
d)	2,15	d	3	J _{d,f} = 1,2 Hz
e)	3,13	s	3	-
f)	5,66	quart.	1	J _{d,f} = 1,2 Hz
g)	7,0-7,3	br. s	5	-

IR (Film): 3080w, 3060w, 3030w, 2980s, 2960s, 2930s, 2910s, 2860m,
2830m, 1845w, 1635w, 1600w, 1575w, 1495m, 1445s, 1380w,
1365s, 1270m, 1180m, 1105s, 1070s, 1030m, 985w, 905w,
875w, 845w, 805w, 775m, 755s, 730w, 695s cm^{-1}
Zuordnung: 1845 $\text{cm}^{-1} \hat{=}$ >C=C< -Cyclopropen 19)

Massenspektrum (10 größte Signale):

43, 241, 175, 41, 91, 105, 128, 100, 143, 115; 256 (M^+);

Elementaranalyse ($\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}$, M: 256,38):

	ber.	gef.
% C	84,32	84,38
% H	9,44	9,42

UV-Spektrum ($6,006 \times 10^{-5}\text{m}$ Lösung in n-Hexan):

$$\lambda_{\text{max}} = 245,5 \text{ nm} \quad \epsilon = 13800 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{sh}} = 218 \text{ nm} \quad \epsilon = 11300 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\epsilon_{300} \sim 120 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

^{13}C -NMR (CDCl_3) "off resonance", (Standard TMS):

Signallage (ppm)	Signalform	Zuordnung
8,64	quart.	$=\text{C}-\text{CH}_3$ (Cyclopropen)
16,63	quart.	$=\text{C}(\text{CH}_3)\text{Ph}$
21,89	s	$\text{>C}(\text{CH}_3)_2$
25,73	quart.	$\text{>C}(\text{CH}_3)_2$
25,99	quart.	$\text{>C}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$
51,46	quart.	$\text{>C}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$
77,77	s	$\text{>C}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$
122,21-		
144.62 8 Signale		olefinische C

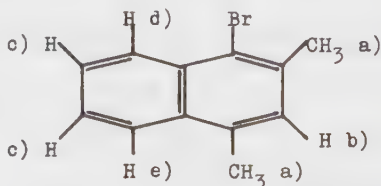
2.4. Synthese von 1,3-Dimethyl-4-(1,2-dimethyl-1-propenyl)-naphthalin (22)

2.4.1. 1-Brom-2,4-dimethylnaphthalin (30) ⁸³⁾

Nach den Untersuchungen von Kim et al.⁵⁸⁾ wird 1,3-Dimethylnaphthalin durch Brom nur in der 4-Position substituiert. 4,82 g (30,8 mmol) 1,3-Dimethylnaphthalin wurden in 25 ml Schwefelkohlenstoff gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Nach der tropfenweisen Zugabe von 1,68 ml (4,93 g, 30,85 mmol) Brom, wurde noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die org. Phase mußte dann mit 1 n Natronlauge ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt werden. Es blieben 7,1 g eines gelben Öles zurück.

Ausbeute an 30 (M: 235,92): 7,1 g (97 %)

¹H-NMR (CCl₄):



Zuord.	δ (ppm)	Peakform	Prot.
a)	2,43	s	6
b)	6,85	br. s	1
c)	7,0-7,4	m	2
d)	7,4-7,7	m	1
e)	7,9-8,1	m	1

2.4.2. 1,3-Dimethyl-4-(1-hydroxy-1,2-dimethyl-propenyl)-naphthalin (31)

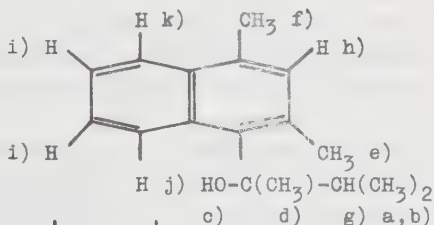
2,41 g (10,2 mmol) Bromid 30 wurden in 25 ml abs. THF gelöst. Dazu kamen unter Argonatmosphäre 248 mg (10,2 mmol) im Mörser aufgerauhte Magnesiumspäne. Nach 24 h Kochen un-

ter Rückfluß, wurde zu dem auf 25°C abgekühlten Grignard-Reagenz eine Lösung von 0,9 g (10,2 mmol) Isopropyl-Methyl-Keton in 5 ml abs. THF getropft. Darauf wurde eine Stunde unter Rückfluß erhitzt, abgekühlt, mit Eis und wäßriger Ammoniumchloridlösung hydrolisiert, ausgeäthert und die org. Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum blieb ein gelbliches Öl zurück.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes zeigte hauptsächlich, durch H-Abstraktion zurückgebildetes, 1,3-Dimethylnaphthalin und aus dem Keton entstandene Nebenprodukte. Besonders ein neues Signal bei $\delta = 1,7$ ppm ließ darauf schließen, daß auch wenig (etwa 5 %) vom gewünschten Additionsprodukt entstanden war. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel aufgetrennt (Quarzsäule; 20 x 2 cm $\text{SiO}_2 < 0,063$ mm, gemischt mit 2 % Fluoreszenzindikator F_{254} ; Laufmittel: n-Hexan/Äther/Isoopropanol wie 95/4,5/0,5; Beobachtung der Fraktionen mit einer 254 nm UV-Lampe). Aus der 3. Fraktion wurden 110 mg des Alkohols 31 als farbloses Öl erhalten.

Asubeute an 31 (M: 242,36): 110 mg (4,5 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):



Zuord.	$\delta(\text{ppm})$	Peakform	Prot.	Kopplung
a)	0,9	d	3	$J_{a,g} = 7 \text{ Hz}$
b)	1,05	d	3	$J_{b,g} = 7 \text{ Hz}$
c)	1,45	s	1	-
d)	1,75	s	3	-
e)	2,5	s	3	-
f)	2,6	s	3	-
g)	2,85	quint.	1	$J_{a,g}; J_{b,g}$

Zuord.	δ (ppm)	Peakform	Prot.	Kopplung
h)	6,8	br. s	1	-
i)	7,0-7,3	m	2	-
j)	7,5-7,8	m	1	-
k)	8,2-8,5	m	1	-

2.4.3. 1,3-Dimethyl-4-(1,2-dimethyl-1-propenyl)-naphthalin (22) und 1,3-Dimethyl-4-(2-methyl-1-methylen-propyl)-naphthalin (32)

Der Alkohol 31 wurde entsprechend einer Vorschrift von Garbisch ⁸⁵⁾ dehydratisiert. 110 mg (0,45 mmol) 31 wurden 30 s in 2 ml eines 70 °C warmen Gemisches aus 0,4 ml konz. Schwefelsäure und 1,6 ml Eisessig gerührt. Danach wurden 20 ml Äther und 30 ml Wasser zugegeben, geschüttelt, die Ätherphase abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Äthers im Vakuum blieben 90 mg eines leicht gelblichen Öles zurück. Die Untersuchung des Rohproduktes im ¹H-NMR-Spektrum ergab, daß es ein 1 : 1-Gemisch aus 1,3-Dimethyl-4-(1,2-dimethyl-1-propenyl)-naphthalin (22) und 1,3-Dimethyl-4-(2-methyl-1-methylen-propyl)-naphthalin (32) war.

Das Isomerengemisch konnte über Kieselgel mit n-Hexan als Laufmittel nur angetrennt werden. Eine vollständige Trennung war mit Hilfe der Hochdruckflüssigkeitschromatographie und "inversed phase"-Säulen möglich:

Säule: C₁₈-Phase auf 10 µm Kieselgel, 200mm x 3/8 "

Laufmittel: Methanol/Wasser wie 85/15

Detektor: Differentialrefraktometer

Es fielen zwei Fraktionen an. Zur Aufarbeitung wurde jeweils der größte Teil des Methanols im Wasserstrahlvakuum bei 60 °C abgedampft, der Rückstand mit Äther und soviel Wasser versetzt, daß sich nach dem Ausschütteln zwei Phasen bildeten. Die Ätherphase wurde abgetrennt, die wäßrige

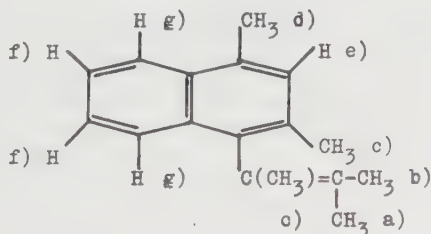
Phase noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Äthermengen über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft.

1. Fraktion: Material 22. 40 mg farbloses Öl, das nach längerem Stehen auskristallisierte.

Ausbeute an 22 (M: 224,35): 40 mg (40 %)

Schmp.: 70-5 °C

¹H-NMR (CCl₄):



Zuord.	δ (ppm)	Peakform	Prot
a)	1,3	br. s	3
b)	1,93	br. s	6
c)	2,25	s	3
d)	2,6	s	3
e)	7,0	br. s	1
f)	7,1-7,4	m	2
g)	7,4-7,9	m	2

IR (CCl₄): 3070s, 2970s, 2920s, 2860s, 2730s, 1945s, 1920w, 1900w, 1830w, 1805w, 1730w, 1600m, 1510m, 1445s, 1415s, 1390s, 1380s, 1375s, 1265s, 1180m, 1160w, 1135s, 1100m, 1035s, 950w, 920w, 910w, 880s, 860m, 685s, 655m cm⁻¹

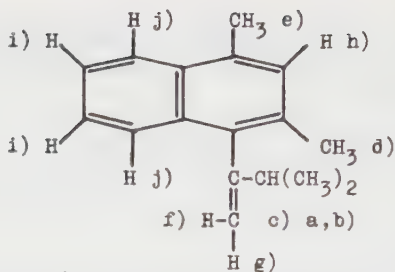
Weitere Daten siehe unter Teil 2:7.2.2.

2.Fraktion: Verbindung 32. Farblose Kristalle.

Ausbeute an 32 (M: 224,35): 43 mg (43 %)

Schmp.: 60-5 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):



Zuord.	δ (ppm)	Peakform	Prot.	Kopplung
a)	1,10	d	3	$J_{a,c} = 7 \text{ Hz}$
b)	1,11	d	3	$J_{b,c} = 7 \text{ Hz}$
c)	1,2	m	3	$J_{a,c}; J_{b,c}; J_{c,g}$
d)	2,3	s	3	-
e)	2,6	s	3	-
f)	4,9	br. s	1	-
g)	5,3	m	1	$J_{c,f} = 1,2 \text{ Hz}$
h)	7,0	br. s	1	-
i)	7,1-7,4	m	2	-
j)	7,5-7,9	m	2	-

IR (CCl_4): 3070s, 3010s, 2970s, 2930s, 2880s, 2740w, 1950w, 1920w, 1900w, 1810w, 1735w, 1640m, 1605m, 1510m, 1465m, 1445m, 1415s, 1405m, 1380s, 1365s, 1305w, 1265m, 1245w, 1200w, 1170m, 1140m, 1100s, 1040s, 990w, 955w, 910s, 880s, 860m, 685s, 655w cm^{-1}

Massenspektrum (10 größte Signale):

209, 224 (M^+), 179, 194, 165, 210, 178, 141, 193;

2.5. Synthese von 4,6-Diphenylisodurol (35)

2.5.1. 2,4,6-Trimethyl-3,5-diphenyl-2-cyclohexen-1-on (33)

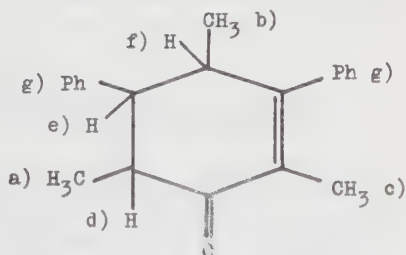
Nach einer Vorschrift von Langer und Wessely ⁸⁶⁾, wurden 52,4 g (0,235 mol) α -Methylchalcon (nach einer Vorschrift von Abell ⁸⁴⁾ synthetisiert) mit 20,24 g (0,235 mol) Diäthylketon gemischt und mit einer Lösung von 5,4 g (0,235 mol) Natrium in 70 ml Äthanol versetzt. Nach 1 h Kochen unter Rückfluß bei 110 °C ließ man das Reaktionsgemisch abkühlen und auskristallisieren. Der feste Rückstand wurde in Eiswasser eingerührt, abgesaugt und zweimal aus Ethanol umkristallisiert. Es bildeten sich 39,6 g farblose, kristalline Nadeln.

Ausbeute an 33 (M: 290,41): 39,6 g (58 %)

Schmp.: 169-70 °C

Lit. ⁸⁶⁾: 170-1 °C

¹H-NMR (CCl₄):



Zuord.	δ (ppm)	Peakform	Prot.	Kopplung
a)	0,6	d	3	$J_{a,d} = 7$ Hz
b)	0,9	d	3	$J_{b,f} = 7$ Hz
c)	1,65	d	3	$J_{c,f} = 2,5$ Hz
d)e)f)	2,5-3,2	m	3	komplex
g)	6,9-7,5	m	10	komplex

2.5.2. 3-Hydroxy-2,3,4,6-tetramethyl-1,5-diphenyl-cyclohexen (34)

1,74 g (6 mmol) 33 wurden in 20 ml abs. THF gelöst und bei 0 °C unter Argonatmosphäre tropfenweise mit 4 ml 1,5 m ätherischer Methyllithium-Lösung versetzt. Nach 1 h Kochen unter Rückfluß wurde mit Eis und wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert, die Ätherphase abgetrennt, getrocknet und eingedampft. Der zurückbleibende feste weiße Rückstand wurde aus verd. Methanol umkristallisiert.

Ausbeute an 34 (M: 306,45): 1,63 g (89 %)

Schmp.: 145-53 °C

Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung 33 in CCl₄ ist vor allem im Bereich der Alkylgruppenprotonen nicht zu entschlüsseln, da das Material vermutlich, was auch der große Schmelzbereich andeutet, ein Gemisch verschiedener Isomere ist. Die Integration der Signale ergab jedoch ein Verhältnis zwischen Alkyl- und Aromatenprotonen von 1,56 : 1; dies entspricht ungefähr dem theoretischen Wert von 1,6 : 1.

2.5.3. 4,6-Diphenylisodurol (35)

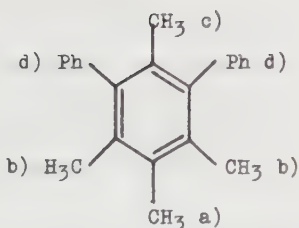
1,63 g (5,3 mmol) 34 wurden in 50 ml tr. Benzol gelöst und mit 2,16 ml (3,57 g, 30 mmol) Thionylchlorid 1 h unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel und überschüssige Thionylchlorid wurde im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde in 10 ml Xylol aufgenommen und mit 1,37 g (5,6 mmol) Chloranil 2 h gekocht. Nach dem Abdestillieren des Xylols im Vakuum wurde das Rohprodukt über Kieselgel chromatographiert (Laufmittel: n-Hexan). Die 3. Fraktion enthielt reines 4,6-Diphenylisodurol, das aus Methanol umkristallisiert wurde.

Ausbeute an 35 (M: 286,42): 60 mg (4 %)

Schmp.: 128-9 °C

¹H-NMR (CCl₄): siehe nächste Seite

Zuord.	δ (ppm)	Peakform	Prot.
a)	1,5	s	3
b)	1,95	s	6
c)	2,2	s	3
d)	6,8-7,3	m	10



UV-Spektrum ($4,47 \times 10^{-5}$ m in n-Hexan):

λ (nm)	210	230	250	270	300
ϵ (l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)	36700	15900	3800	670	~100

$\lambda_{\max} < 205$ nm

2.6. Bestrahlungen der Verbindungen 10, 16, und 17

Falls nicht bei den einzelnen Experimenten anders angegeben, gelten folgende Versuchsbedingungen und Arbeitsweisen:

Die Lösungen der Verbindungen 10, 16, und 17 werden in 400 oder 200 ml Quarzgefäßen bestrahlt, die mit mechanischem Rührer und eingebauter Kühlschlange versehen waren. Vor jeder Belichtung wurde die Lösung mindestens 30 min mit sauerstofffreiem⁸²⁾ Stickstoff gespült. Die Stickstoffspülung wurde auch während der Bestrahlungen beibehalten. Die Temperatur der Lösungen konnte während der Photolysen durch Wasserkühlung bei 18 °C gehalten werden.

Nach den Bestrahlungen wurden die Lösungen im Wasserstrahlvakuum bei 30 °C am Rotationsverdampfer eingeeengt, der Rückstand wurde mit etwa 5 ml CCl₄ aufgenommen und wiederum eingeeengt. Direkt anschließend wurde ein ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes aufgenommen.

Falls nach dem NMR-Spektrum für die Photorohprodukte eine chromatographische Auftrennung sinnvoll erschien, so wurde

sie auf folgende Weise durchgeführt:

Quarzsäule 30 x 2 cm

Füllung: 20 cm SiO_2 < 0,063 mm, gemischt mit 2 % Fluoreszenzindikator F₂₅₄

Laufmittel: n-Hexan/Äther/Isopropanol, Mischungsverhältnis entsprechend den Angaben im Experiment

Detektor: UV-Lampe 254 nm

Die gesammelten Fraktionen wurden jeweils am Rotationsverdampfer eingengt, in CCl_4 aufgenommen und nochmals eingengt, bevor sie NMR-spektroskopisch untersucht wurden.

Als Lösungsmittel für die Photolysen diente techn. n-Hexan oder Cyclohexan, das zuvor auf folgende Weise gereinigt wurde:

2 h Rühren über 1/10 des Volumens halbkonzentrierter rauchender Schwefelsäure, danach dekantieren und die Hexanphase noch 12 h über KOH rühren. Schließlich das Hexan von festem Kaliumhydroxid destillieren.

Das so erhaltene Hexan hatte nach dem UV-Spektrum in einer 1 cm Küvette bei 253,7 nm eine Durchlässigkeit von 93,3 %, bei 300 nm eine von 98,8 %.

2.6.1. Direkte Belichtungen von 1-(1-Methoxy-1-methyl-3,3-diphenyl-2-propenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen (10)

2.6.1.1. Direkte Belichtungen von 10 in Hexan

Eine 99 %ige Absorption des eingestrahnten Lichtes durch das Substrat 10 wurde erreicht, wenn bei 254 nm ($\epsilon = 14600$) 1,7 mg, bei 300 nm ($\epsilon \sim 500$) 51 mg im 200 ml-Gefäß gelöst waren. Im 400 ml-Gefäß waren entsprechend 3,4 bzw. 102 mg 10 zu lösen. (Für die Bestrahlungsgefäße wurde eine mittlere Schichtdicke von 5 cm angenommen).

a) Belichtungszeiten von 5 min bei 254 nm führten zu keiner Veränderung des eingesetzten Materials. Nach weiteren 10 min Bestrahlung war die Hauptmenge des Substrats zer-

stört. Es konnten keine identifizierbaren Produkte isoliert werden.

Eine Bestrahlung von 22,5 mg 10 in 400 ml Cyclohexan mit halbem 254 nm-Lampensatz ergab nach 15 min eine 50 %ige Umsetzung zu nicht identifizierbaren Produkten, die wahrscheinlich durch H-Abstraktion aus dem Lösungsmittel entstanden sind.

b) Für die Bestrahlungen bei 300 nm wurden Substanzmengen zwischen 100 und 400 mg in Hexan gelöst, was eine vollständige Absorption des eingestrahlten Lichtes garantierte. Photolysezeiten von 1, 1,5 und 3 h führten nicht zu einem vollständigen Umsatz des eingesetzten Materials.

290 mg 10 wurden 3 h bei 300 nm in 400 ml Cyclohexan be-
lichtet. Das NMR-Spektrum des Rohproduktes wies, neben nicht
verändertem Edukt, im Bereich der Alkyl- und Aromatenpro-
tonen eine erhöhte Grundlinie auf, in der sich jedoch ein-
zelne Signale nicht deutlich heraushoben.

Die Auftrennung über Kieselgel (Laufmittel: n-Hexan/Äther
wie 95/5) ergab 4 Fraktionen:

- | | |
|-----------------------|---|
| 1. 76,5 mg gelbes Öl | NMR: komplex, uneinheitlich |
| 2. 158,5 mg farbl. Öl | reines <u>10</u> |
| 3. 40,5 mg gelbes Öl | NMR: komplex, veränderte Signale
im Aromatenbereich, kaum Al-
kylprotonen |
| 4. 90 mg gelbes Öl | NMR: komplex, keine arom. Protonen |

c) Eine Photolyse von 53 mg 10 bei 300 nm in 400 ml Cyclo-
hexan wurde kontinuierlich in 10 min Abständen in ihrem Ab-
lauf verfolgt. Dafür wurden zu Anfang und dann alle 10 min
10 ml der bestrahlten Lösung entnommen, eingedampft, mit
200 µl Methanol versetzt und analytisch an einem Hochdruck-
flüssigkeitschromatographen aufgetrennt.

Einspritzmenge: 200 µl 2,65 %ige Lösung in Methanol

Laufmittel : 98,75 % n-Hexan, 1,25 % Äther

Säulen : 2 analytische Säulen mit Lichrosorb® (5 µm)
gefüllt

Detektor : Differentialdurchflußrefraktometer und UV-
Detektor 254 nm

Es konnte kein kontinuierlich zunehmendes Signal festgestellt werden. Nach 100 min war das Signal des Eduktes 10 im Differentialrefraktometer auf 1/10 seiner ursprünglichen Größe zurückgegangen. Die restliche Bestrahlungslösung wurde aufgearbeitet. Das NMR-Spektrum zeigte viele Polymere; als einzige deutlich zu unterscheidende Signale hoben sich nur diejenigen des nicht umgesetzten Eduktes 10 hervor.

2.6.1.2. Direkte Belichtungen von 10 in Methylenchlorid und Methanol

a) Mengen zwischen 40 und 70 mg 10 wurden bei 300 nm in 200 ml Methylenchlorid bestrahlt. Die Lösung färbte sich schon nach kurzer Bestrahlungszeit (10 min) stark gelb. Nach 10 min konnte noch keine Veränderung des eingesetzten Materials festgestellt werden. Nach 20 min zeigte das NMR im Bereich der Phenyl- und Alkylprotonen neue, gut unterscheidbare Signale, diejenigen des Ausgangsmaterials waren merklich kleiner geworden. Nach 60 min Belichtungszeit hatte sich 10 vollständig umgesetzt, neben Polymeren war als einziges erkennbares Produkt, mit einem Anteil von 30 %, das Naphthalinderivat 21 entstanden. Es konnte mit n-Hexan als Laufmittel über Kieselgel abgetrennt werden.

Das Material 21 wurde als 1-Phenyl-3-methyl-4-(1,2-dimethyl-1-propenyl)-naphthalin identifiziert. Spätere Untersuchungen ergaben, daß es in einer säurekatalysierten Reaktion aus 10 entsteht. Darstellung und analytische Daten sind in Teil 2.7.1.2. aufgeführt.

b) Mengen von 50, 70 und 120 mg 10 in jeweils 200 ml Methanol wurden bei 300 nm bestrahlt. Nach 30 min zeigte das NMR-Spektrum des Rohproduktes zahlreiche differenzierte Signale, die auf mehrere neu entstandene Substanzen hindeuteten.

Eine Auftrennung des Photorohproduktes aus einer 30 min Bestrahlung von 120 mg (0,38 mmol) 10 über Kieselgel (Lauf-

mittel: n-Hexan/Äther/Isopropanol wie 97/2,5/0,5) ergab 5 Fraktionen:

- | | |
|--------------------|--|
| 1. 20 mg farbl. Öl | NMR: hauptsächlich Naphthalinderivat <u>21</u> |
| 2. Spur farbl. Öl | NMR: nicht identifizierbar, komplex |
| 3. 38 mg farbl. Öl | NMR: einheitliche Substanz, <u>36</u> |
| 4. 54 mg farbl. Öl | NMR: einheitliche Substanz, <u>18</u> |
| 5. Spur gelbes Öl | NMR: komplex, nicht identifizierbar |

Die NMR-Spektren der isolierten Verbindungen ergaben, übereinandergelegt, das Spektrum des Rohproduktgemisches.

21 ist als 1-Phenyl-3-methyl-4-(1,2-dimethyl-1-propenyl)-naphthalin bestimmt worden. Weitere Experimente ergaben, daß es sich aus 10 durch säurekatalysierte Methanolabspaltung bildet. Darstellung und Daten siehe Teil 2.7.1.2..

18 wurde als 6-Methoxy-3,5,6-trimethyl-1,1-diphenyl-1,3,4-heptatrien identifiziert. Es ist durch säurekatalysierte Umlagerung aus 10 entstanden, wie bei späteren Untersuchungen festgestellt wurde. Zur Darstellung und den Daten von 18 siehe Teil 2.7.1.1..

36 ist ein Photoprodukt von 18. Eine 30 min Bestrahlung von 54 mg 18 in 200 ml Methanol bei 300 nm ergab ein Rohprodukt, das neben geringen Mengen 18 hauptsächlich das Material 36 enthielt. Aus dem NMR-Spektrum konnte für 36 keine sichere Struktur abgeleitet werden.

2.6.2. Direkte Belichtungen von (E)-1-(1-Methoxy-1-methyl-3-phenyl-2-butenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen (16)

35 mg 16 wurden in 200 ml Cyclohexan bei 300 nm bestrahlt. Nach 30 min hatten sich geringe Mengen des cis-trans isomeren Materials 17 gebildet. Längere Bestrahlungszeiten führten zu langsamen Zerstörung der eingesetzten Verbindung. Die beiden Isomeren lagen dann im Verhältnis von 1 : 1 vor. Die Photolyse wurde auch in einer Filterlösung (nach Zimmerman ⁷³) ausgeführt, die eine Reststrahlung der "sunlight

phosphor"-Lampen bei 254 nm herausfilterte. Es wurde der gleiche Prozeß der cis-trans Isomerisierung beobachtet.

Das cis-trans Isomere zu 16, die Verbindung 17, ist (Z)-1-(1-Methoxy-1-methyl-3-phenyl-2-butenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen. Ihre Darstellung erfolgt am günstigsten durch sensibilisierte Bestrahlung von 16 (siehe Teil 2.6.4.2.). Dort sind auch spektroskopische Daten von 17 aufgeführt.

2.6.3. Sensibilisierte Bestrahlungen von 1-(1-Methoxy-1-methyl-3,3-diphenyl-2-propenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen (10)

2.6.3.1. Belichtungen von 10 mit Acetophenon als Sensibilisator

5 ml Acetophenon wurden in 200 ml Cyclohexan gelöst. Dies entspricht einer 0,21 m Lösung, die, bei der Belichtung mit 350 nm-"Black-Phosphor"-Lampen, alles eingestrahlte Licht absorbieren sollte.

In einer solchen Lösung wurden 50 mg 10 1 h, und 117 mg 10 3 h bei 350 nm im Pyrexgefäß bestrahlt. Nach den Photolysen wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Vom Rückstand wurde die Hauptmenge des Sensibilisators im Vakuum bei 0,001 torr durch Kurzwegdestillation entfernt, der Rest über Kieselgel fraktioniert (Laufmittel: n-Hexan/Äther wie 95/5).

Neben Polymeren wurde im Bestrahlungsprodukt nur reines Ausgangsmaterial gefunden.

Eine 5,5 h Belichtung von 40 mg 10 bei 300 nm im Quarzgefäß lieferte das gleiche Ergebnis.

2.6.3.2. Belichtungen von 10 mit Aceton als Sensibilisator

Das als Sensibilisator und Lösungsmittel zugleich dienende Aceton, wurde vor der Verwendung destilliert.

Sämtliche Photolysen von 10 bei 300 nm im Quarzgefäß führ-

ten zur Bildung von 1-Phenyl-3-methyl-4-(1,2-dimethyl-1-propenyl)-naphthalin (21). Die Produktausbeute schwankte sehr stark. Nach 1 h Photolyse entstanden etwa 20 - 30 % 21. Bei einzelnen Ansätzen war schon nach 20 min 10 vollständig in 21 umgesetzt.

21 konnte über Kieselgel (Laufmittel: n-Hexan/Äther wie 97,5/2,5) von nicht umgesetztem 10 abgetrennt werden. Weitere Produkte wurden nicht gefunden.

21 konnte durch "inversed-phase"-Chromatographie am Hochdruckflüssigkeitschromatographen gereinigt werden. Die Trennsäulen enthielten 10 μ m-Kieselgel, das mit chemisch gebundener, unpolarer C₁₈-Kohlenwasserstoffphase belegt war. Als Laufmittel diente ein Gemisch aus 92 % Methanol und 8 % Wasser.

Bei späteren Untersuchungen zeigte sich, daß 21 durch säurekatalysierte Methanolabspaltung aus 10 entsteht. Die gezielte Darstellung von 21 aus 10 ist in Teil 2.7.1.2. beschrieben. Dort sind auch die analytischen Daten von 21 aufgeführt.

2.6.4. Sensibilisierte Bestrahlungen von (E)-1-(1-Methoxy-1-methyl-3-phenyl-2-butenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen (16) und (Z)-1-(1-Methoxy-1-methyl-3-phenyl-2-butenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen (17)

2.6.4.1. Belichtung von 16 mit Acetophenon als Sensibilisator

100 mg 16 wurden 2,5 h bei 350 nm in 200 ml n-Hexan mit 5 ml Acetophenon im Pyrexgefäß bestrahlt. Nach der Aufarbeitung (wie in 2.6.3.1.) wurde das Rohprodukt über Kieselgel aufgetrennt (Laufmittel: n-Hexan/Äther wie 95/5). Man erhielt 4 Fraktionen:

1. Spuren von 22 (siehe dazu Teil 2.7.3.2.)
2. farbl. Öl, Gemisch von 16 und 17 im Verhältnis von 1:3
3. Acetophenon

4. gelbliches Öl, nicht identifizierbare Polymere

17 wurde als (Z)-Isomeres zu 16 bestimmt. (siehe nächsten Abschnitt).

Eine 135 min Bestrahlung von 60 mg 16 bei 300 nm im Quarzgefäß ergab hauptsächlich das Naphthalinderivat 22 (siehe dazu Teil 2.7.3.2.).

2.6.4.2. Belichtungen von 16 mit Aceton als Sensibilisator

Es wurden zahlreiche Photolysen mit verschiedenen Konzentrationen an 16 und von unterschiedlicher Dauer durchgeführt. Als Beispiel:

53 mg 16 wurden in 200 ml Aceton im Quarzgefäß bei 300 nm 30 min belichtet. Das NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte die Isomeren 16 und 17 im Verhältnis von 1 : 3. Längere Bestrahlungszeiten änderten dieses Verhältnis nicht, sondern führten zur langsamen Zerstörung der Substanzen.

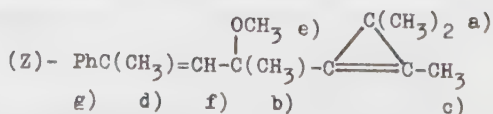
Die Auftrennung des Bestrahlungsrohproduktes über Kieselgel (Laufmittel: n-Hexan/Äther wie 97,5/2,5) ergab folgende Fraktionen:

1. farbl. Öl, Spur, Naphthalinderivat 22 (siehe 2.7.3.2.)
2. farbl. Öl, geschnittene Fraktion, Edukt 16, wenig 17
3. farbl. Öl, Hauptfraktion, reines (Z)-Isomeres 17

Substanz 17 ist (Z)-1-(1-Methoxy-1-methyl-3-phenyl-2-buten-yl)-2,3,3-trimethylcyclopropen.

Es ist ein farbloses dünnflüssiges Öl

¹H-NMR (CCl₄): (siehe auch Spektrum 3.3. im Anhang)



Zuord.	δ (ppm)	Peakform	Prot.	Kopplung
a)	1,05	s	6	-
b)	1,15	s	3	-
c)	1,85	s	3	-
d)	2,0	d	3	$J_{d,f} = 1,5 \text{ Hz}$
e)	2,95	s	3	-
f)	5,5	quart.	1	$J_{d,f} = 1,5 \text{ Hz}$
g)	7,1	s	5	-

2.6.4.3. Belichtung von 17 mit Aceton als Sensibilisator

34 mg 17 wurden 20 min bei 300 nm in 200 ml Aceton im Quarzgefäß bestrahlt. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte neben dem eingesetzten Material 25 % des (E)-Isomeren 16.

2.7. Säurekatalysierte Umlagerungen

2.7.1. Säurekatalysierte Umlagerungen von 1-(1-Methoxy-1-methyl-3,3-diphenyl-2-propenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen (10) und 1-(1-Hydroxy-1-methyl-3,3-diphenyl-2-propenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen (9)

2.7.1.1. Umlagerungen von 10 in Methanol

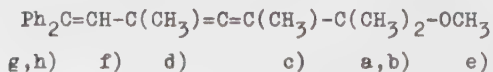
a) 450 mg 10 wurden 1 h in 20 ml dest. Methanol bei Raumtemperatur gerührt. Das Methanol wurde darauf am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in CCl_4 aufgenommen und nochmals im Vakuum bei 40 °C eingedampft. Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes ging hervor, daß sich 10 nahezu quantitativ umgelagert hatte. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel aufgetrennt (Wie unter 2.6. beschrieben; Laufmittel: n-Hexan/Ether/Isopropanol wie 97/2,5/0,5). 4 Fraktionen wurden gesammelt:

1. 35 mg farbl. Öl, 21, (siehe dazu Teil 2.7.1.2.)
2. - enthält keine meßbare Menge Substanz
3. 380 mg farbl. Öl, Umlagerungsprodukt 18
4. 30 mg gelbes Öl, verunreinigtes Material 18

18 wurde als 6-Methoxy-3,5,6-trimethyl-1,1-diphenyl-1,3,4-heptatrien identifiziert. Es ist ein farbloses Öl, das sich bei Raumtemperatur langsam weiter in unbekannte Produkte umlagert.

Ausbeute an 18 (M: 318,46): 380 mg (84 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): (siehe auch Spektrum 3.5. im Anhang)



Zuord.	δ (ppm)	Peakform	Prot.
a)	1,1	s	3
b)	1,14	s	3
c)	1,35	s	3

Zuord.	δ (ppm)	Peakform	Prot.
d)	1,46	s	3
e)	2,93	s	3
f)	6,2	s	1
g)	7,05	s	5
h)	7,2	s	5

IR (CCl_4): 3080m, 3060m, 3030m, 2980s, 2960s, 2820m, 1945m, 1800w, 1665w, 1600m, 1500m, 1445s, 1380m, 1375s, 1240m, 1175s, 1150m, 1110m, 1075s, 1045s, 1030s, 920w, 840m, 700s cm^{-1}

Massenspektrum:

m/e	41	43	73	74	77	105	157	273	318 (M^+)
rel.Int.	6	6	100	7	5	7	5	5	10

UV-Spektrum (5,52 m Lösung in Cyclohexan):

λ (nm)	292 (max)	227 (sh)
ϵ ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	18600	15400

Elementaranalyse:

	ber	gef
% C	86,75	86,79
% H	8,23	8,24

^{13}C -NMR (CDCl_3):

ppm	C-H-Koppl.	Zuordnung
13,06	quart.	$\text{>C=C}(\underline{\text{CH}_3})\text{-CH=}$
19,75	quart.	$\text{>C=C}(\underline{\text{CH}_3})\text{-C<}$
25,40	quart.	$\text{-C}(\underline{\text{CH}_3})_2\text{-OCH}_3$
50,16	quart.	$\text{-O}\underline{\text{CH}_3}$

ppm	C-H-Koppl.	Zuordnung
76,54	s	$-\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2-$
99,21	s	$>\text{C}=\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{}$
102,14	s	$>\text{C}=\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{C}\text{<}$
126,56-		8 Signale, olef.
143,46	s + d	und arom. C
205,38	s	$\text{C}=\underline{\text{C}}=\text{C}$

b) 40 mg 10 wurden 1 h in 1 ml Methanol- d_4 gerührt. Das Tetradeuteromethanol wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in CCl_4 aufgenommen und wiederum eingedampft. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte die Signale des Allenderivates 18. Es fehlte jedoch das Signal der Methoxygruppe, da sie gegen die $-\text{OCD}_3$ -Gruppe ausgetauscht wurde.

c) 100 mg 1-(1-Hydroxy-1-methyl-3,3-diphenyl-2-propenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen (9) wurden 1 h in 10 ml dest. Methanol bei Raumtemperatur gerührt. Das Methanol wurde daraufhin am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in CCl_4 aufgenommen und nochmals im Vakuum eingedampft. Das NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte nahezu quantitativen Umsatz zum Allenderivat 18. Das Rohprodukt konnte über Kieselgel (Laufmittel: n-Hexan/Ether/Isopropanol wie 97/2,5/0,5) gereinigt werden.

2.7.1.2. Umlagerung von 10 in Methanol mit p-Toluolsulfonsäure

40 mg 10 wurden 10 min in 10 ml Methanol mit einigen Kristallen (ca. 5 mg) p-Toluolsulfonsäure gerührt. Dann wurden 10 ml 2n Natronlauge zugegeben, die Hauptmenge des Methanols am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in Ether aufgenommen, abgetrennt, getrocknet und im Vakuum eingeengt. Das NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte je zur Hälfte die Substanzen 18 und 20. Das Rohprodukt wurde auf die gleiche Weise wie in 2.7.1. beschrieben über Kieselgel aufgetrennt. Die 1. Fraktion enthielt das

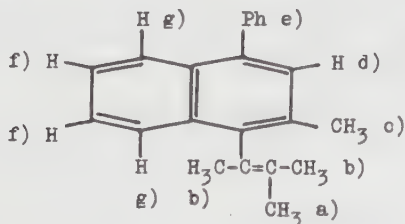
Naphthalinderivat 21, die 2. Fraktion des Allenderivat 18.

Längerdauerndes Rühren von 10 in Methanol mit einigen Kristallen p-Toluolsulfonsäure führte zur vollständigen Umwandlung von 10 in 21.

21 wurde als 1-Phenyl-3-methyl-4-(1,2-dimethyl-1-propenyl)-naphthalin bestimmt. In reinem Zustand bildet es nach längerem Stehen farblose Kristalle.

Schmp.: 68-72 °C

¹H-NMR (CCl₄): (siehe auch Spektrum 3.8. im Anhang)



Zuord.	δ (ppm)	Peakform	Prot.
a)	1,4	br. s	3
b)	1,95	br. s	6
c)	2,3	s	3
d)	7,13	s	1
e)	7,35	s	5
f)	7,1-7,4	m	2
g)	7,5-7,9	m	m

IR (Film): 3060m, 3020m, 2980m, 2910s, 2870m, 1945w, 1815w, 1765w, 1665w, 1600w, 1590m, 1570w, 1510m, 1495m, 1440m, 1410m, 1385m, 1375m, 1345w, 1180w, 1135m, 1075m, 1025m, 910m, 885m, 795s, 775s, 765s, 700s, 685m, 655m. cm⁻¹

* vor der Kristallisation aufgenommen

Massenspektrum:

m/e	41	43	57	120	241	256	271	272	286 (M ⁺)
rel.Int.	17	23	24	17	20	19	100	24	76

UV-Spektrum (1,075 m Lösung in n-Hexan):

λ (nm)	295 (max)	230 (max)	217 (sh)	200 (sh)
ϵ (l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)	10200	52100	36200	34000

Elementaranalyse:

	ber	gef
% C	92,26	92,40
% H	7,74	7,70

¹³C-NMR (CDCl₃):

ppm	C-H-Koppl.	Zuordnung
19,49	quart.	-C(CH ₃)=C(CH ₃) ₂
19,68	quart.	-C(CH ₃)=C(CH ₃) ₂
21,57	quart.	Ar-CH ₃
124,69-	s + d	11 Signale, olef.
131,31		und arom. C

2.7.2. Säurekatalysierte Umlagerungen von (E)-1-(1-Methoxy-1-methyl-3-phenyl-2-butenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen (16)

2.7.2.1. Umlagerungen von 16 in Methanol

95 mg 16 wurden 10 min in 3 ml dest. Methanol bei Raumtemperatur gerührt. Das Methanol wurde bei 40 °C am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in CCl₄ aufgenommen und nochmals im Vakuum eingedampft. Das NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte, daß sich 16 fast quantitativ in 19 umge-

lagert hatte.

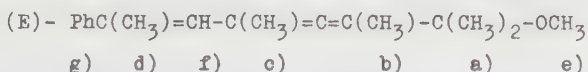
Nach 5 min Rühren in Methanol war die Umlagerung erst zu 70 % abgelaufen. Längerer Aufenthalt in Methanol als 10 min, sowie mehrstündige Aufbewahrung der Reinsubstanz bei Raumtemperatur, führten dazu, daß sich das Umlagerungsprodukt 19 weiter in andere, nicht identifizierte, Verbindungen umwandelte.

Wird die Umlagerung in Methanol- d_4 ausgeführt, so weist das NMR-Spektrum des Produktes kein Methoxysignal mehr auf.

Von nicht umgewandeltem 16 läßt sich 19 über eine Kieselgelsäule abtrennen (Laufmittel: n-Hexan/Ether wie 97,5/2,5). Wegen der thermischen Instabilität ist eine Trennung schnell durchzuführen.

19 wurde als (E)-7-Methoxy-4,6,7-trimethyl-2-phenyl-2,4,5-octatrien bestimmt (M: 256,39). Es liegt im Reinzustand bei 25 °C als farbloses, dünnflüssiges Öl vor.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): (siehe auch Spektrum 3.6. im Anhang)



Zuord.	δ (ppm)	Peakform	Prot.	Kopplung
a)	1,3	s	6	-
b)	1,7	s	3	-
c)	1,85	s	3	-
d)	2,1	d	3	$J_{d,f} = 1,5 \text{ Hz}$
e)	3,0	s	3	-
f)	5,7	quart.	1	$J_{d,f} = 1,5 \text{ Hz}$
g)	6,9-7,2	br. s	5	-

IR (CCl_4): 3090m, 3060m, 3030m, 2980s, 2940s, 2880m, 2830m, 1945m, 1600m, 1500s, 1450s, 1380s, 1370s, 1270w, 1240m, 1180s, 1030s, 915m, 875m, 850m, 700s, 665w cm^{-1}

Zuordnung: $1945 \text{ cm}^{-1} \hat{=} >\text{C}=\text{C}< \text{-Valenzschwingung}$

UV-Spektrum ($2,53 \times 10^{-5}$ m Lösung inn-Hexan):

λ (nm)	277 (max)	228 (sh)
ϵ ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)	32400	19600

2.7.2.2. Umlagerung von 16 in Methanol mit p-Toluolsulfonsäure

25 mg 16 wurden in Methanol- d_4 gelöst, mit einer katalytischen Menge p-Toluolsulfonsäure versetzt und in verschiedenen Zeitabständen NMR-spektroskopisch untersucht. Das erste, sofort aufgenommene Spektrum zeigte fast reines Allenderivat 19. Nach 10 min waren neben den Signalen von 19 weitere Signale von Umlagerungsprodukten zu erkennen. Nach 60 min war alles 19 umgewandelt. Breite, nicht mehr unterscheidbare Signale im Bereich der Alkyl- und Aromatenprotonen wiesen auf Polymerisation des eingesetzten Materials hin.

2.7.3. Säurekatalysierte Umlagerungen von (Z)-1-(1-Methoxy-1-methyl-3-phenyl-2-butenyl)-2,3,3-trimethylcyclopropen (17)

2.7.3.1. Umlagerungen von 17 in Methanol

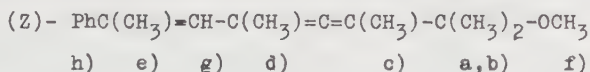
55 mg 17 wurden 12 h in dest. Methanol gerührt. Das Methanol wurde am Rotationsverdampfer bei $40^\circ C$ entfernt, der Rückstand in CCl_4 aufgenommen und nochmals im Vakuum eindampft. Das NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte nahezu quantitative Bildung des Umlagerungsproduktes 20. Nach 1 h Rühren hatten sich erst etwa 10 % des eingesetzten Materials umgelagert.

20 konnte über eine Kieselgelsäule von nicht umgesetztem 17 getrennt werden (Laufmittel: n-Hexan/Ether/Isopropanol wie 97/2,5/0,5).

20 wurde als (Z)-7-Methoxy-4,6,7-trimethyl-2-phenyl-2,4,5-

octatrien bestimmt (M: 256,39). Es ist bei Raumtemperatur ein farbloses dünnflüssiges Öl, das sich in reinem Zustand langsam umlagert.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): (siehe auch Spektrum 3.7. im Anhang)



Zuordn.	δ (ppm)	Peakform	Prot.	Kopplung
a)	1,0	s	3	-
b)	1,05	s	3	-
c)	1,2	s	3	-
d)	1,5	s	3	-
e)	2,0	d	3	$J_{e,g} = 1,5 \text{ Hz}$
f)	2,9	s	3	-
g)	5,65	quart.	1	$J_{e,g} = 1,5 \text{ Hz}$
h)	7,1	s	5	-

2.7.3.2. Umlagerung von 17 in Methanol mit p-Toluolsulfonsäure

60 mg eines Gemisches von 16 und 17 im Verhältnis 1 : 3 wurden in Methanol gelöst und mit einigen Kristallen p-Toluolsulfonsäure versetzt. Nach 10 min Rühren bei 25 °C wurden einige Milliliter 2 n Natronlauge zugegeben und das Methanol am Rotationsverdampfer bei 50 °C zum größten Teil entfernt. Der wäßrige Rückstand wurde mit Ether ausgeschüttelt, die Etherphase abgetrennt, getrocknet und eingedampft. Das NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte hauptsächlich die Signale des Produktes 22 neben nicht mehr zuzuordnenden Signalen, die von Umlagerungsprodukten von 16 herrührten.

22 konnte über Kieselgel (Laufmittel: n-Hexan) als erste Fraktion abgetrennt werden. Weitere identifizierbare Pro-

dukte wurden nicht gefunden.

22 konnte auf Grund der spektroskopischen und analytischen Daten als 1,3-Dimethyl-4-(1,2-dimethyl-1-propenyl)-naphthalin identifiziert werden (M: 224,35). Es ist bei 25 °C ein farbloses Öl.

Das ¹H-NMR-, sowie das IR-Spektrum sind identisch mit dem des auf einem getrennten Wege synthetisierten Materials (siehe Teil 2.4.3.).

Massenspektrum:

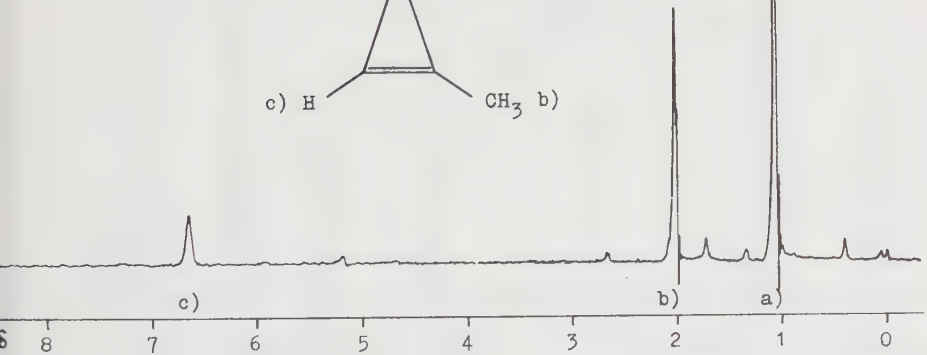
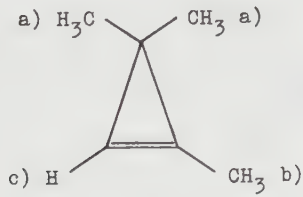
m/e	43	73	77	93	165	166	231	209	224 (M ⁺)
rel.Int.	22	33	36	29	44	32	100	46	45

Elementaranalyse:

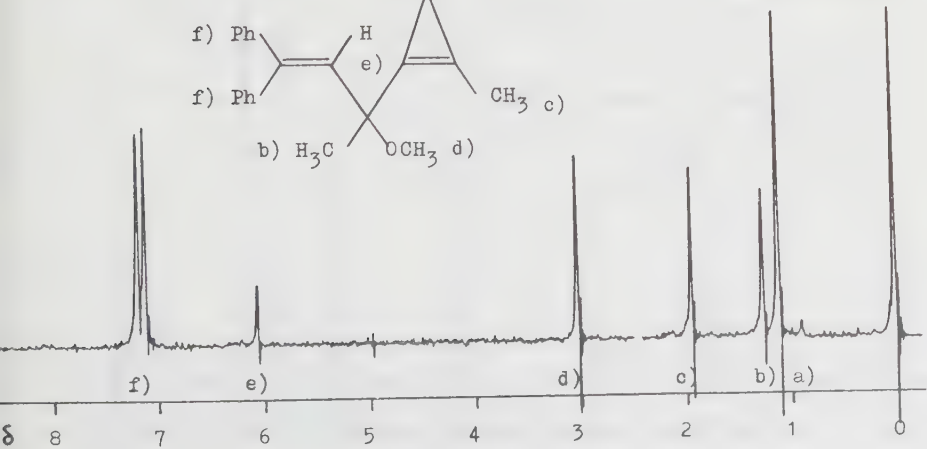
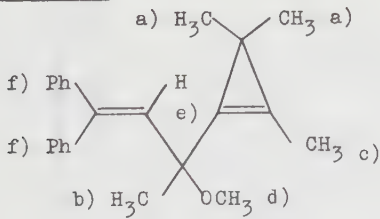
	ber	gef
% C	91,01	90,96
% H	8,99	9,16

3. Spektrenanhang

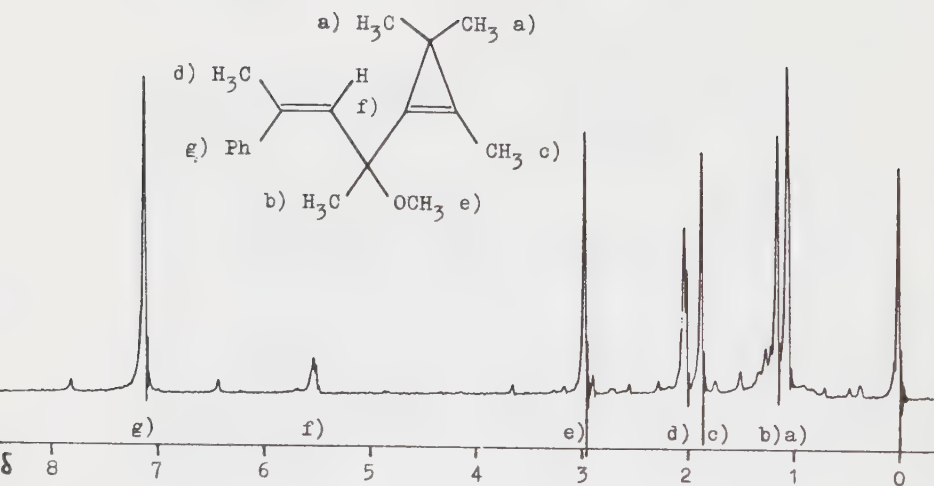
3.1. (2)



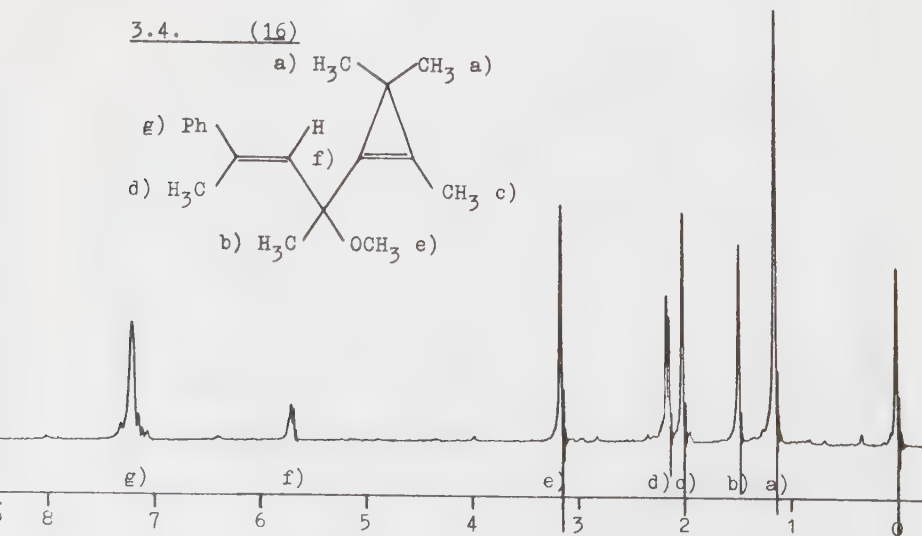
3.2. (10)



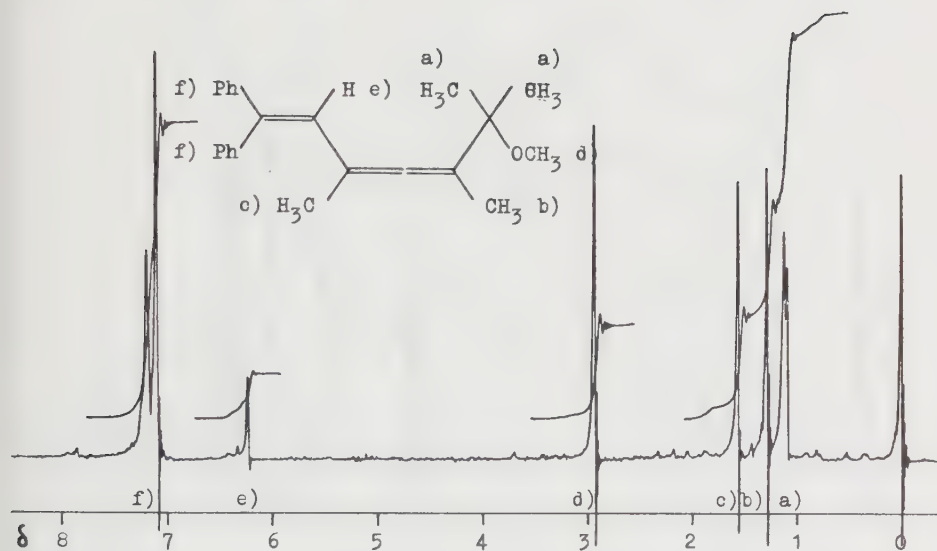
3.3. (17)



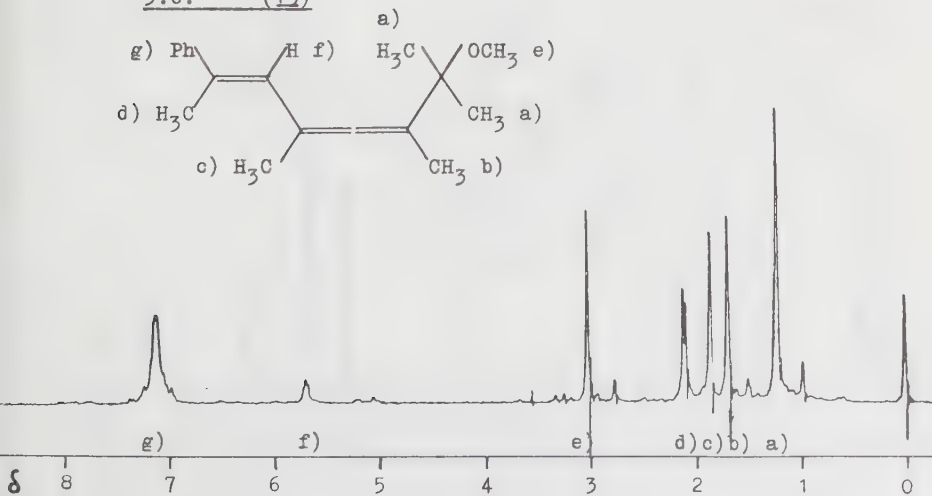
3.4. (16)



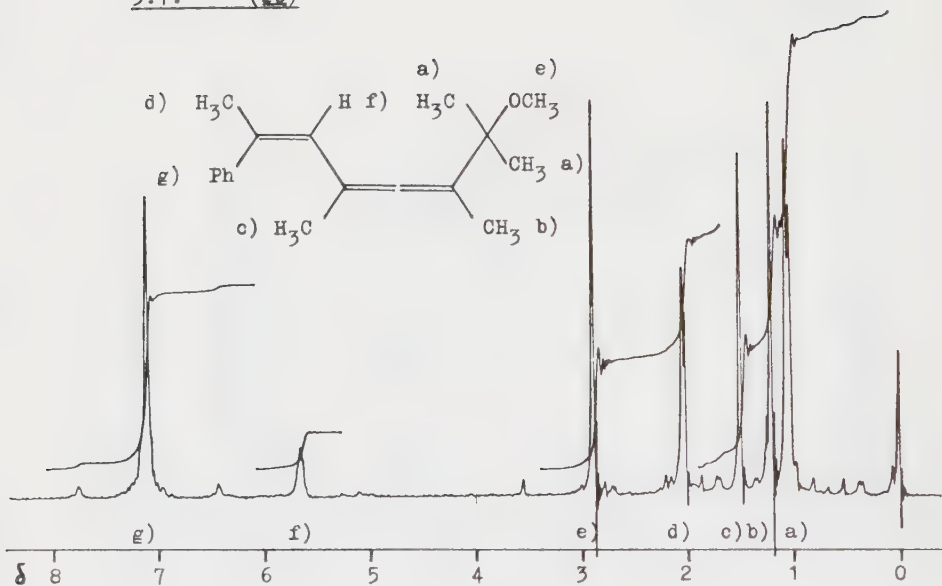
3.5. (18)



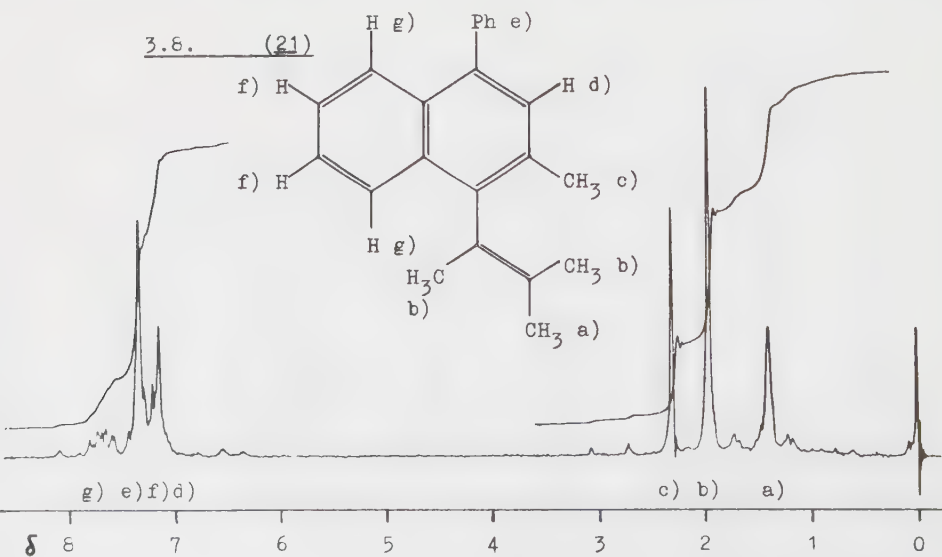
3.6. (19)



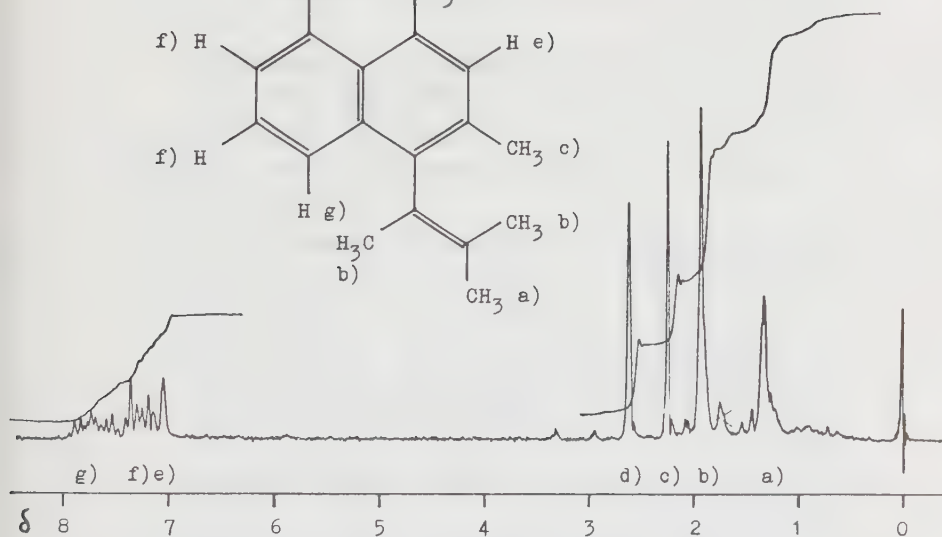
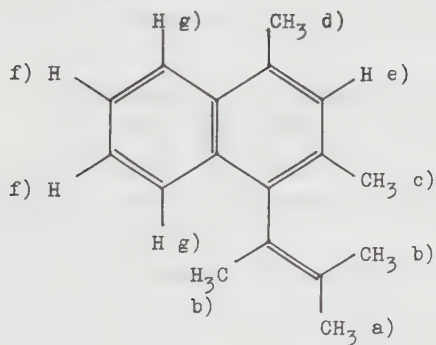
3.7. (20)



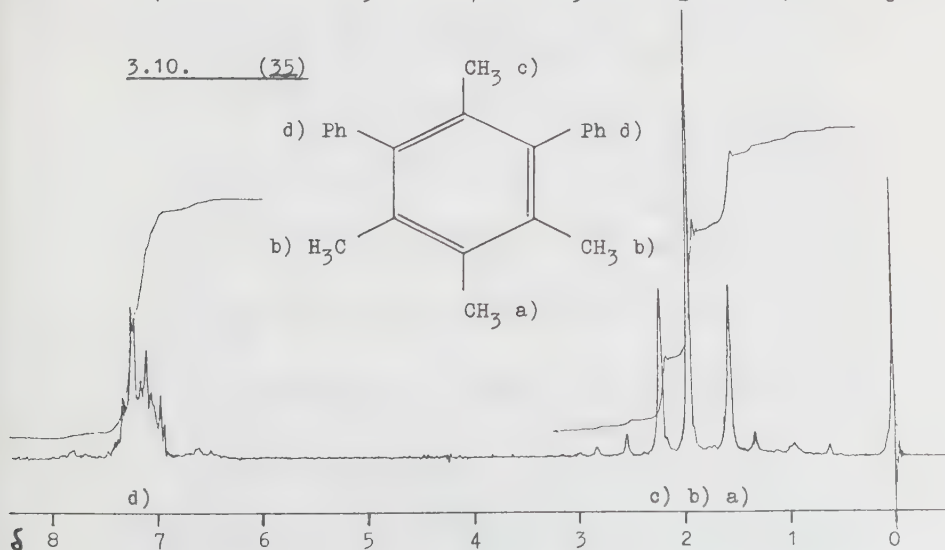
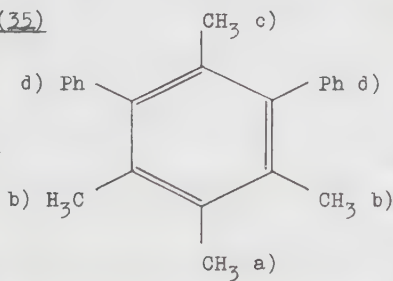
3.8. (21)



3.9. (22)



3.10. (35)



4. Literaturverzeichnis

- 1) a) H.E. Zimmerman, G.L. Grunewald; J. Amer. Chem. Soc. 1966, 88, 183
b) H.E. Zimmerman, B.W. Brinkley, R.S. Givens, M.A. Sherwin; J. Amer. Chem. Soc. 1967, 89, 3932
c) H.E. Zimmerman, R.W. Binkley, R.S. Givens, G.L. Grunewald, M.A. Sherwin; J. Amer. Chem. Soc. 1969, 91, 3316
d) H.E. Zimmerman, P.S. Mariano; J. Amer. Chem. Soc. 1969, 91, 1718
- 2) S.S. Hixson, P.S. Mariano, H.E. Zimmerman; Chem. Rev. 1973, 73, 531
- 3) H.E. Zimmerman, J.D. Robbins, R.D. McKelvey, C.J. Samuel, L.R. Sousa; J. Amer. Chem. Soc. 1974, 96, 4360
- 4) H.E. Zimmerman, W.T. Gruenbaum; J. Amer. Chem. Soc. 1978, 100, 1997
- 5) B. Halton, M. Kulig, J. Perreten, D.M. Gibson, G.W. Griffin; J. Amer. Chem. Soc. 1971, 93, 2327
- 6) H.E. Zimmerman, C.J. Samuel; J. Amer. Chem. Soc. 1975, 97, 448, 4025
- 7) H.E. Zimmerman, J.A. Pincock; J. Amer. Chem. Soc. 1973, 95, 3246
- 8) H.E. Zimmerman, M.G. Steinmetz, C.L. Kreil; J. Amer. Chem. Soc. 1978, 100, 4146
- 9) P.S. Mariano, J.K. Ko; J. Amer. Chem. Soc. 1972, 94, 1766
- 10) P.S. Engel, M.A. Schexnayder; J. Amer. Chem. Soc. 1975, 97, 145
- 11) A. Padwa, T.J. Blacklock, D. Getman, N. Hatanaka, R. Loza; J. Org. Chem. 1978, 43, 1481
- 12) H.E. Zimmerman, S.M. Aasen; J. Org. Chem. 1978, 43, 1493

- 13) H.E. Zimmerman, W.T. Gruenbaum; J. Org. Chem. 1978, 43, 1997
- 14) H.E. Zimmerman, A.C. Pratt; J. Amer. Chem. Soc. 1970, 92, 6267
- 15) H.E. Zimmerman, R.J. Boettcher, N.E. Buehler, G.E. Keck, M.G. Steinmetz; J. Amer. Chem. Soc. 1976, 98, 7680
- 16) G.L. Closs, L.E. Closs, W.A. Böll; J. Amer. Chem. Soc. 1963, 85, 3796
- 17) J. Michl; Mol. Photochemistry 1972, 4, 243, 257
- 18)*H.E. Zimmerman, J.A. Pincock; J. Amer. Chem. Soc. 1973, 95, 2957
- 19) a) G.L. Closs: "Cyclopropenes" in H. Hart, G.J. Karabatsos "Advances in Alicyclic Chemistry", Bd. 1, S. 74, Acad. Press, N.Y.- London 1966
- b) D. Wendisch: "Cyclopropen-Derivate" in Houben-Weyl Bd. IV/3 S. 688 ff, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1971
- 20) M.J. Schlatter; J. Amer. Chem. Soc. 1941, 63, 1733
- 21) W. Kirmse: "Carben Chemistry", Acad. Press, N.Y.- London 1971
- 22) W.v.E. Doering, T. Mole; Tetrahedron 1960, 10, 65
- 23) R. Breslow, H. Höver, H.W. Chang; J. Amer. Chem. Soc. 1962, 84, 3168
- 24) a) G.L. Closs, L.E. Closs; J. Amer. Chem. Soc. 1961, 83, 1003
- b) G.L. Closs, L.E. Closs; J. Amer. Chem. Soc. 1963, 85, 99
- 25) W.R. Bamford, T.S. Stevens; J. Chem. Soc. 1952, 4735
- 26) H. Dürr; Ang. Chem. 1967, 79, 1104
- 27) G.L. Closs, W.A. Böll; J. Amer. Chem. Soc. 1963, 85, 3904
-
- *18) b) E. Block, H.W. Orf; J. Amer. Chem. Soc. 1972, 94, 8438

- 28) G.L. Closs; J. Amer. Chem. Soc. 1968, 90, 173
- 29) M. Franck-Neumann, C. Buchecker; Tetrahedron Lett. 1969, 15
- 30) R. Breslow, P. Dowd; J. Amer. Chem. Soc. 1963, 85, 2729
- 31) D.G. Farnum, M. Burr; J. Amer. Chem. Soc. 1960, 82, 2651
- 32) B.M. Mikhailov; Dokl. Akad. Nauk. SSSR 1972, 204, 1366
(C.A. 77: 87212g)
- 33) G.L. Closs, L.E. Closs; J. Amer. Chem. Soc. 1961, 83 2015
- 34) M.Yu. Lukina, T.Yu. Radahevskaja, O.A. Nesmeyanova; Dokl. Akad. Nauk. SSSR 1970, 190, 1109
(C.A. 72: 132113k)
- 35) V.I. Sorokin; Zh. Org. Khim. 1977, 13, 737
- 36) K. Nützel: "Organo-Cadmium Verbindungen" in Houben-Weyl, Bd. 13/2a, S. 873, 916, G.Thieme-Verlag, Stuttgart 1973
- 37) G. Wittig, F.J. Meyer, G. Lange; Ann. 1951, 571, 167
- 38) a) D.C. Lankin, D.M. Chihal, N.S. Bhacca, G.W. Griffin; J. Amer. Chem. Soc. 1975, 97, 7133
b) J. Perreten, D.M. Chihal, G.W. Griffin; J. Amer. Chem. Soc. 1973, 95, 3427
- 39) J.L. Williams, D.S. Sgoutas; J. Org. Chem. 1971, 36, 3064
- 40) L. Friedman, R.L. Little, W.R. Reichle; Org. Synth. Coll. Vol. 1973, 5, 1055
- 41) a) R. Levina, I.B. Avezov, L.S. Surmina, I.G. Boleslov; J. Gen. Chem. 1972, 8, 1118
b) I.B. Avezov, I.G. Boleslov, R.Ya. Levina; J. Gen. Chem. 1974, 10, 2129
- 42) R. Heilmann, R. Glénat; Bull. Soc. Chim. France 1955, 1586

- 43) M.J. Jorgenson; Org. React. 1971, 18, 2-96
- 44) C.D. Hurd, W.H. Saunders; J. Amer. Chem. Soc. 1953, 74, 5327
- 45) P. Dobrindt, Diplomarbeit, Bochum 1975
- 46) P. Binger; Synthesis 1974, 190
- 47) s.w. Tobey, R. West; J. Amer. Chem. Soc. 1966, 88, 2481
- 48) C.S. Nakagawa, P. Sigal; J. of Chem. Phys. 1973, 58, 3529
- 49) D.F. Evans; J. Chem. Soc. Lond. 1957, 1351
- 50) L. Chardonnens, J. Häger; Helv. Chim. Acta 1970, 53, 843
- 51) S. Trovato, F. Zuccarello, S. Millefiori; Bull. Sedute Accad. Gioenia Sci. Nat. Catania 1973, 11, 173
- 52) L.H. Schwartzmann, B.B. Corson; J. Amer. Chem. Soc. 1954, 76, 781
- 53) D.J. Sam, H.E. Simmons; J. Amer. Chem. Soc. 1972, 94, 4024
- 54) G.S. Hammond; J. Amer. Chem. Soc. 1964, 86, 3197
- 55) DMS UV-Atlas, Weinheim 1966
 - a) Spektrum Nr.: D 10/37
 - b) Spektrum Nr.: D 10/62
 - c) Spektrum Nr.: E 1/ 2
 - d) Spektrum Nr.: D 10/63
 - e) Spektrum Nr.: D 10/44
- 56) S.P. Vaish; J. Amer. Chem. Soc. 1974, 96, 1683
- 57) A.A. Lamola in "Energy Transfer and Org. Photochemistry", Ed.: A. Weissberger, S. 63 ff, Interscience Publ., New York 1969
- 58) J.B. Kim, C. Chen, J.K. Krieger, K.R. Judd, C.C. Simpson, E. Berliner; J. Amer. Chem. Soc. 1970, 92, 910
- 59) D.J. Pasto, J.K. Borchardt; J. Org. Chem. 1976, 41, 1061
- 60) H. Fischer in "The Chemistry of Alkenes", Ed.: S. Patai, S. 1125 ff, Interscience Publ. Lond.-N.Y.-Sidney 1964

- 61) H.M. Walborsky, J.F. Pendleton; J. Amer. Chem. Soc. 1960, 82, 1405
- 62) a) K. Mackenzie: "Alkene Rearrangements" in "Chem. of Alkenes", Ed.: S. Patai, S. 437, Interscience Publ., Lond.-N.Y.-Sidney 1964
- b) H. v. Brachel, U. Bahr in Houben-Weyl Bd. 5/1c S. 362, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1970
- 63) E.A. Braude; Quart. Reviews 1950, 4, 404
- 64) J.M. Heilbron; J. Chem. Soc. Lond. 1945, 88
- 65) R.B. Woodward, R. Hoffmann: "Die Erhaltung der Orbital-symmetrie", Verlag Chemie, Weinheim 1970
- 66) R.B. Turner; J. Amer. Chem. Soc. 1968, 90, 4315
- 67) Richey in "The Chem. of Alkenes" Vol. 2, Ed.: Zabicky, S. 44, Interscience Publ., New York 1970
- 68) M. Hanack; Acc. Chem. Res. 1976, 9, 364
- 69) V. Buss, P.v.R. Schleyer, L.C. Allen: "The Elektronic Struktüre and Stereochemistry of Simple Carbonium-Ions", in "Topics of Stereochemistry" Vol. 7, S. 281, Wiley International, New York 1973
- 70) G. Capozzi; J. Chem. Soc. 1970, 2621
- 71) C.A. Grob, R. Spaar; Helv. Chim. Acta 1970, 53, 2119
- 72) J. Fleming, "Frontier Orbitals and Org. Chem. Reactions" S. 123 ff, J. Wiley and Sons, London 1976
- 73) H.E. Zimmerman; Mol. Photochemistry 1971, 3, 281
- 74) P. Arnaud, J.L. Pierre, M. Vidal; Bull. Soc. Chim. France 1967, 3810
- 75) H. Gilman, J.W. Morton; Org. React. 1954, 8, 258, 286
- 76) S.C. Watson, J.F. Eastham; J. of Organometallic Chem. 1967, 9, 165
- 77) H. Rupen, E. Busolt; Ber. 1907, 40, 4538
- 78) A. Klages, E. Fanto; Ber. 1899, 32, 1435

- 79) A. Psarrea, C. Sandris, G. Tsatsas; Bull. Soc. Chim. France 1961, 2145
- 80) Zink-Pulver wird durch 2 minütiges, kräftiges Rühren in 2 %iger HCl, anschließendem Waschen mit H₂O, Ethanol, Aceton und abs. Ether und abschließendem 10 minütigen Trocknen bei 100 °C aktiviert.
- 81) Th. Morel; Diss. S.86, Delft 1946
- 82) L.F. Fieser; J. Amer. Chem. Soc. 1924, 46, 2639
- 83) R.T. Arnold, R.W. Ligett; J. Amer. Chem. Soc. 1942, 64, 2875
- 84) R.D. Abell; J. Chem. Soc. Lond. 1901, 79, 928
- 85) E.W. Garbisch; J. Org. Chem. 1961, 26, 4165
- 86) F. Langer, F. Wessely; Mh. Chem. 1955, 86, 877, 892

Ich möchte besonders Herrn H. Ricken, Herrn R. Marquardt
und Herrn W. Bräuer für vielfältige Hilfen und fachlichen
Rat während dieser Arbeit danken.

LEBENS LAUF

Eltern: Werner und Agnes Dobrindt (geb. Schwedler)

Geboren: 30.1.1949 als zweites von sechs Kindern
in Senftenberg / N-L (DDR)

Schulbesuch: 1.9.1955 bis 1.4.1960 Volksschulen in Senf-
tenberg, Berlin (West), Bad Reichenhall und
Recklinghausen

1.4.1960 bis 1.10.1966 Besuch des Gymnasium
Petrinum in Recklinghausen (altsprachlicher
Zweig)

Ab 1.10. 1966 Staatl. Gymnasium in Bochum

Dort im Juni 1969 die Reifeprüfung abgelegt

Studium: Seit 15.10.1969 Chemiestudium an der Ruhr-
universität Bochum (Diplomstudiengang)

1972 Vordiplom

1975 Diplom

Seit Mai 1976 stud. Hilfskraft

